

自然科学研究機構

分子科学研究所 共同利用研究報告書

2022年度

目 次

A. 課題研究	1
B. 協力研究	7
C. 研究会	94
D. 若手研究活動支援	136

分子科学研究所2022年度共同利用研究 課題一覧

A. 課題研究

課題番号	研究課題名
22IMS1101	CO ₂ の水中電気還元の有効な金属錯体-炭素電極の高耐久性を目指した不活性化機構の解析と解明
22IMS1102	溶液軟X線吸収分光法による檜山クロスカップリング反応機構の解明

B. 協力研究

課題番号	研究課題名
22IMS1202	高分解能モメンタムマイクロスコープによる実用有機半導体材料の軌道トモグラフィー
22IMS1203	ナノスケール蓄光材料の新規開発と有機・無機媒体への分散
22IMS1204	スポット分析型高分解能電子線回折(SPA-LEED)によるツイスト2層グラフェンの構造解析
22IMS1205	トポロジカル物質におけるスピン偏極局所電子状態の解明
22IMS1206	垂直磁気異方性を有する薄膜界面の作製と電子状態の精密計測への応用
22IMS1207	脊椎動物の季節適応を制御する分子の生化学的解析
22IMS1209	単結晶有機半導体「準ホモエピタキシャル」接合の太陽電池応用への試み
22IMS1210	超低電圧駆動有機ELデバイスの開発および性能評価
22IMS1211	有機ホウ素化合物による非フラーレン型半導体の開発と太陽電池の作製評価
22IMS1212	Momentum Microscopy装置による3Dフェルミ面計測手法の確立とその応用
22IMS1213	超薄膜グラフェンを用いた独自の高効率電子収量用液体セルの開発
22IMS1214	ジスルフィド(S-S)結合の触媒的開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成
22IMS1215	高次非線形分光計算による界面水物性の分子論的解析
22IMS1216	ポリクルタミン病原遺伝子のリポーター関連性非ATG依存性翻訳産物へのレーザー照射後の凝集解離の分子シミュレーション
22IMS1217	シュタウディングレーザー照射法を用いたN結合型糖鎖構造構築反応の開発
22IMS1218	BL6UのMomentum Microscopeでのスピン物性科学の展開
22IMS1219	六方晶格子を持つ水素化物ハライドBa ₂ H ₃ X(X = Cl, Br, I)のヒドリド導電特性
22IMS1220	Chirality-induced spin selectivityの基礎理論研究
22IMS1222	PyBTM及びF2PyBTM安定発光性ラジカルのパラ置換体の開発
22IMS1223	イリジウム単結晶薄膜上に化学気相成長したグラフェン膜の評価
22IMS1224	分子動力学計算を用いた準安定な超分子構造体のダイナミクス解析
22IMS1225	光機能性分子材料の電子と振動の自由度が協奏する光化学初期過程の測定
22IMS1251	イリジウム単結晶薄膜上に化学気相成長したグラフェン膜の評価
22IMS1253	光電子運動量顕微鏡によるMXenes単結晶の電子状態の研究
22IMS1254	蓄積リング自由電子レーザの広帯域化とそれを用いたエネルギー可変準単色ガンマ線源開発
22IMS1255	高い時間コヒーレンスを持つ高輝度EUV光を実現するコヒーレント高調波発生とその特性評価
22IMS1257	電子不足高原子価イリジウム触媒の開発とC-H官能基化反応への応用
22IMS1259	チェレンコフ位相整合高出カテラヘルツ波光源の開発
22IMS1260	広帯域2光子光電子分光による内包フラーレン超原子集積体の電子ダイナミクス計測
22IMS1262	クーロン相互作用で不斉反応場を構築した金属酸化物クラスター触媒の新合成と評価

C. 研究会

課題番号	研究課題名
22IMS2301	森野ディスカッション
22IMS2302	イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術
22IMS2303	金属酸化物表面と薄膜の構造化学
22IMS2351	UVSOR-IIIにおける多様な量子ビームの発生と先端利用に関する研究会
22IMS2352	軟X線共鳴散乱・反射率ソフトマテリアル・ソフトマターのナノ～メソスケール構造解析
22IMS2353	生体分子材料を探る: 発動分子のさらなる理解と設計に向けて

D. 若手研究活動支援

課題番号	研究課題名
22IMS2401	第20回ESR夏の学校: ESR装置の基礎と原理・生体応用

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	● Required field									
報告者	<table border="1"> <tr> <td>氏名 (Name): 齋藤 進</td> <td>部局 (Department) 物質科学国際研究センター</td> <td>職 (Job Title) 教授</td> </tr> <tr> <td>所属機関 (Institute) 名古屋大学</td> <td>FAX (FAX no.) 052-789-5945</td> <td>E-Mail saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp</td> </tr> <tr> <td>電話 (Phone no.) 052-789-5945</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	氏名 (Name): 齋藤 進	部局 (Department) 物質科学国際研究センター	職 (Job Title) 教授	所属機関 (Institute) 名古屋大学	FAX (FAX no.) 052-789-5945	E-Mail saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp	電話 (Phone no.) 052-789-5945		
氏名 (Name): 齋藤 進	部局 (Department) 物質科学国際研究センター	職 (Job Title) 教授								
所属機関 (Institute) 名古屋大学	FAX (FAX no.) 052-789-5945	E-Mail saito.susumu@f.mbox.nagoya-u.ac.jp								
電話 (Phone no.) 052-789-5945										

1. 種別	課題研究
2. 課題番号	22IMS1101
3. 研究課題名	CO ₂ の水中電気還元の有効な金属錯体-炭素電極の高耐久性を目指した不活性化機構の解析と解明
4. 所内対応者(敬称略)	杉本敏樹
5. 共同利用研究者(敬称略)	齋藤進：名古屋大学 学際統合物質科学研究機構（旧所属：物質科学国際研究センター）教授 佐藤俊介：（株）豊田中央研究所 主任研究員 杉本俊樹：分子科学研究所 電子構造研究部門 准教授 JUNG Jieun：名古屋大学 大学院理学研究科 講師 若林拓：名古屋大学 大学院理学研究科 大学院生 森彰吾：学際統合物質科学研究機構（旧所属：物質科学国際研究センター）助教
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究では、3次非線形ラマン分光（コヒーレントアンチストークスラマン分光：CARS）を用いてCO ₂ の水中電気還元の有効な金属錯体-炭素電極(カソード)の高感度非破壊in-situ計測を実施するための研究を開始し、その劣化機構の詳細の解析と解明の方策のための初期検討を行なった。具体的には、反応動作下にある電極のin-situ CARS測定を可能とする新型セルの構築に向けた研究を行なった。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>齋藤グループ（JUNGおよび若林）は、ある特定の置換基をもつ（PNNP）Ir錯体が担持された炭素電極をCO₂還元触媒として用いた場合、これまでにない小さな過電圧（CO₂からHCO₂Hを形成させる理論電圧から100 mV以下の過剰電圧印加）でCO₂を水で効果的に還元でき、HCO₂Hが形成されることを証明した。錯体量ベースの触媒回転数（TON 1300~3500）もまずまずの値を達成できたがより詳細な電極劣化機構を解明することで飛躍的なTON向上への展開も今後は見込まれる。齋藤グループと佐藤グループとの共同で（PNNP）Ir錯体担持炭素電極をもつ電解セルを構築したが、そのセルを組み込んだ実験装置を杉本に実際に見せそれらに関わる知見や情報を共有した。その後その（PNNP）Ir錯体担持炭素電極を杉本に提供したところである。これら錯体-炭素電極触媒を用いる「CO₂還元実験」側の準備研究に並行して杉本グループは、錯体-炭素電極触媒表面の「その場計測」を可能とする高次非線形ラマン分光の前段階の手法によって、電気化学反応条件下でAuモデル金属電極の状態変化をin-situ観測することに成功しつつある。課題研究(A)を通じた2年間にわたる齋藤グループと杉本グループとの間での顕密な議論と共同研究の体制構築によって両グループ間の分野横断研究をより顕密に繋ぐJSTのCREST研究の共同申請にまで至り幸運にもその研究提案は採択された（2022年10月始動）。これにより、杉本グループと齋藤グループとの間で2023年4月以降も5年間にわたり継続して共創研究を強力に推進できる体制が整った。今後は1）金属錯体-炭素電極のその場観測を杉本グループの高次非線形ラマン分光法を用いて2024年度から開始し、2）CO₂水中電気還元条件下における金属錯体-炭素電極触媒の劣化が、その原因として推測される二種類の機構：（i）錯体の炭素電極からの剥離；（ii）錯体の分子構造の分解、もしくは（i）と（ii）の同時進行のいずれによるのかを解明していく予定である。</p> <p>このように、本課題研究(A)を通じた三位一体での連携が火付け役となり、杉本グループと齋藤グループとの間におけるより顕密なCREST共創研究への有効な橋渡しになったことは課題研究(A)の役割・ミッションおよび成果としても特筆すべきであろう。</p> <p>杉本と齋藤および森との間で、半導体-水界面の微視的役割と有機合成との関係についても議論を重ね、学際的な共著総説を執筆しCorrd. Chem. Rev. (2022) で発表することも出来た。</p> <p>杉本が主査を務める総合研究大学院大学物理科学研究科D3大学院生 佐藤宏祐君の博士論文審査委員会の外部委員を齋藤が務め、審査結果等報告書の作成にも寄与した（2023年1月）。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

	<p>https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <p>https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
<p>担当係</p>	<p>自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133</p>

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-16		
報告者	氏名 (Name): 藤川 茂紀 所属機関 (Institute) 九州大学 電話 (Phone no.) 092-802-6872	部局 (Department) カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail fujikawa.shigenori.137@m.kyushu-u.ac.jp

1. 種別	課題研究
2. 課題番号	22IMS1102
3. 研究課題名	溶液軟X線吸収分光法による檜山クロスカップリング反応機構の解明
4. 所内対応者(敬称略)	魚住 泰広
5. 共同利用研究者(敬称略)	<ul style="list-style-type: none"> ・高谷 光, 帝京科学大学 教授 ・長坂 将成, 自然科学研究機構分子科学研究所 助教 ・奥村 慎太郎, 自然科学研究機構分子科学研究所 助教
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	軟X線吸収分光(XAS)法を用いて、炭素骨格形成反応の一つである檜山クロスカップリングの反応機構を調べた。そのために、檜山カップリングに用いる有機ケイ素反応剤の炭素K吸収端XAS測定から、Si-C結合長とその反応性との関連を調べた。また、ケイ素L吸収端XAS測定のために、ケイ素を含まない高分子膜の調製を行うと共に、低エネルギー領域のXAS測定のための超薄型液体セルの開発を行った。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	檜山クロスカップリングの反応機構の解明を目標として研究を進めた。まず、UVSORの軟X線ビームラインBL3Uにおいて、檜山クロスカップリングに用いる有機ケイ素反応剤の炭素K吸収端の軟X線吸収分光(XAS)測定を行った。異なる有機ケイ素化合物において、フェニル基のC 1s \rightarrow π^* ピークのエネルギーシフトを求めた。そして、量子化学に基づく内殻励起計算を行うことにより、 π^* ピークのエネルギーシフトと、有機ケイ素化合物におけるSi-C結合長を関連付けた。これにより、炭素K吸収端XAS測定から、有機ケイ素化合物のSi-C結合長と、その反応性を議論できることを見出した。この研究成果は、現在論文としてまとめている段階である。また、有機ケイ素反応剤のケイ素L吸収端XAS測定の実現のための技術開発をおこなった。ケイ素L吸収端は100 eV付近の低エネルギー領域にあり、炭素K吸収端(280 eV)よりも軟X線透過率が極端に小さいため、XAS測定が困難であった。また、これまで使用してきた液体セルが窒化ケイ素膜を窓材とするため、ケイ素L吸収端XASスペクトルに窒化ケイ素膜の大きな吸収が入ってしまう。そこで本研究では、ケイ素を含まない高分子ナノ膜を組込んだ液体セルの開発を行った。調製した高分子ナノ膜の軟X線透過測定から、ケイ素L吸収端において、XAS測定を行う上で十分な軟X線透過率を示すことが分かった。また、我々が開発した液体セルでは、液体層を2枚の窓材で挟んで、その周りを満たすバッファガスの圧力制御により、液体層の精密厚さ制御を実現している。ケイ素L吸収端XAS測定を行うには、バッファガスにアルゴンを使うと共に、その光路長を短くする必要がある。そこで、超薄型液体セルを開発して、アルゴンの光路長を2.6 mmにすることに成功した。この超薄型液体セルにケイ素を含まない高分子ナノ膜を組込むことで、有機ケイ素反応剤のケイ素L吸収端XAS測定が実現できる。現在、赤外分光測定により開発した超薄型液体セルのテスト実験を行っているところであり、近日中にケイ素L吸収端XAS測定から有機ケイ素反応剤の反応性、ケイ素周りの電子状態の違いから議論できると期待される。以上のように、我々はXAS測定の新たな技術開発を推進することにより、異なる元素ごとの結合長や分子構造の違いから、檜山クロスカップリングの反応機構を議論できることを見出した。この研究スキームの応用により、今後様々な有機合成反応の機構解明の推進が期待される。
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> ● 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることをご承知ください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html

	<ul style="list-style-type: none">● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-27		
報告者	氏名 (Name): 山田 洋一 所属機関 (Institute) 筑波大学 電話 (Phone no.) 0298535038	部局 (Department) 数理物質系 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 准教授 E-Mail yamada@bk.tsukuba.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1202
3. 研究課題名	高分解能モメンタムマイクロスコープによる実用有機半導体材料の軌道トモグラフィー
4. 所内対応者(敬称略)	解良 聡
5. 共同利用研究者(敬称略)	鶴田 諒平：筑波大学数理物質系 助教
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本申請はBL6Uのモメンタムマイクロスコープを利用した光電子軌道トモグラフィーを予定した申請であったが、当該年度は装置調整のため、当該装置を利用した実験は行うことができなかった。このため、当該装置で実験予定であった内包フラーレン薄膜に対して、解良教授と共同でBL4Bにおいて軌道トモグラフィーの実験を実施した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>金属内包フラーレンはフラーレン骨格を保ったままその化学的性質を制御できることで注目されてきた。特に、電子状態を大きく変えることができるアルカリ元素のような活性な金属を内包したフラーレンは注目されている。我々は、共同研究者であるアイデア・インターナショナル社が最近大量合成に成功したLi内包C60(Li@C60)に注目してきた。Li@C60はカウンターアニオンとの塩 (Li@C60+[PF6⁻]など) の形で安定化されているため、この塩からLi@C60を取り出し、薄膜化するのことが重要で、我々はこれまでの研究で、Li@C60の純粋な薄膜の作製に成功し、その電子状態を報告してきた。最近では特にLi@C60のSAMOIに注目した研究をおこなっている。</p> <p>我々は特に分子軌道形状に注目してきており、Li@C60に対してもSTMやFEMを用いたイメージング研究を行ってきた。ここで、光電子軌道トモグラフィーは分子軌道の実空間の再構成に非常に強力な手法であり、本研究ではLi@C60の光電子軌道トモグラフィーを行うことで、Liにがあたえる分子軌道への影響を詳細に理解することを目指した。一方で、光電子トモグラフィーはこれまで平面的なパイ共役系分子に適用されてきており、フラーレンのような三次元的な分子への適用例はまだ少ない。このため、本研究ではC60薄膜の光電子トモグラフィーを参照として取得し、Li@C60の光電子トモグラフィーと比較することで研究を進めてゆくものとする。</p> <p>本申請ではBL6Uのモメンタムマイクロスコープを利用した光電子軌道トモグラフィーを予定した申請であったが、当該年度は装置調整のため、当該装置を利用した実験は行うことができなかった。本年度はBL4BにおいてAcceptance-cone-tunable electron spectrometer(ACTES)装置を接続し、Li@C60の光電子トモグラフィーを行った。ここでは、C60薄膜及びLi@C60薄膜のトモグラフィーデータを取得することができた。またBL4Bの光の特性を活かし、分子軌道と同時に内殻軌道も計測することができた。しかし、ACTES装置では得られるモメンタムマップの取り込み範囲や波数分解能に制限があり、現状では十分なクオリティーのデータが得られていない。今後計測条件の最適化を進めるとともに、同様の系をBL6Uのモメンタムマイクロスコープで計測する継続研究を申請予定である。</p> <p>[1]N. Sumi, et al., J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 7812–7817 [2]A. Kuklin, et al., J. Phys. Chem. C 2022, 126, 37, 15891–15898 [3]Y. Yamada, et al., Carbon, (in press)</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。

担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
-----	--

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-19		
報告者	氏名 (Name): 西山 桂 所属機関 (Institute) 名城大学 電話 (Phone no.) 0528382345	部局 (Department) 理工学部 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail knis@meijo-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1203
3. 研究課題名	ナノスケール蓄光材料の新規開発と有機・無機媒体への分散
4. 所内対応者(敬称略)	平本 昌宏
5. 共同利用研究者(敬称略)	西山 桂:名城大学理工学部 教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	<p>本研究は、全く新しい光エネルギー貯蔵デバイスの構築を通じて、蓄光材料（光を吸収したのち、発光が数時間続く材料）を創成するとともに、それを有機・無機媒体へ分散させ、発光材料として実用化をめざすことである。</p> <p>この研究が完成すれば、例えば蓄光材料を種々の無機素材・有機媒体に分散させることができる。応用例としては、道路のセンターライン等を夜間発光させ、運転者支援システムの補助となると期待される。</p>
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>【本研究の特長】</p> <p>既存の蓄光材料は、アルミン酸ストロンチウムがよく知られているものの、例えば無機材料に分散させる場合、「蓄光材料の粒径が小さすぎ、この（道路に用いる資材）に混合しにくい」という課題があった（図2）。この材料は、アルミン酸ストロンチウムがUV-Visを吸収したのち、トラップ準位から数時間の時定数にてVis領域の発光をすることがこの粒径（大きさ）は100 μm程度であるが、既存の蓄光材料の粒径は50 μmであるので、この強度を保ったまま両者を混合させることは技術的に不可能である。</p> <p>(1) ハイドロゲル（アガロース）の内部に、逆ミセルを形成させた小さな孔（細孔。直径 数10 nm程度）を多数用意し、その中に、発光原料となるイオンを閉じ込めた。</p> <p>(2) 次に、ゲル全体を焼結させ、閉じ込めた発光原料は焼結されて蓄光材料を得た。ゲルの存在により、他の発光体との凝集が妨げられる。またゲル本体も有機物なので、数100 °Cで焼失してしまい、蓄光材料に残留することはない。</p> <p>新規合成した蓄光材料は、有機・無機媒体へ分散させ、バルクの場合と分散させた場合の蓄光性能を検討した。無機媒体としては、上記のようにこのことを検討。今後は、申請者が開発してきたオルガノゲル（Katsube, Nishiyama, et al., Langmuir, 32 (2016) 4352）に分散させ、ゲル状の有機塗布材料としての展開をめざす。</p> <p>所内対応教員である平本教授は、有機太陽電池や有機エレクトロニクスに関して世界的に著名な研究者であるとともに、ナノスケール光機能材料の設計及びデバイスへの実装に精通している。特に、蓄光材料を媒質中（例：無機素材や有機ゲル）中に組み込んだときに、どのように光機能を発現するかについて卓越した知見を有しており、有益な議論が得られた。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

	mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
--	---

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 九州大学大学院

氏名 田中 悟

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	スポット分析型高分解能電子線回折 (SPA-LEED) によるツイスト 2 層グラフェンの構造解析		
課題番号	22IMS1204		
所内対応者	氏名 解良 聡	職名 教授	
共同利用研究者	所属	職名	氏名
	九州大学大学院工学府量子物理工学専攻	博士課程 2 年	今村 均
	九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門	助教	ビシコフスキ アントン
	同上	教授	田中 悟
実施した研究の概要 (200 字程度以内)	単層グラフェンナノ構造 (①バッファ層上の単層モアレグラフェン, ②SiCm 面上の周期リップルグラフェン) の構造解析のためにスポット分析型低エネルギー電子線回折 (SPA-LEED) 観察を実施した. ①では大気搬送時に界面劣化が明らかとなり, 明瞭な回折像は得られなかったが, その場 UHV アニールにより解決できることがわかった. ②はリップル周期に対応するサテライト回折が観察され, リップル構造の可能性が示唆される結果を得た.		

(裏面に続く)

<p>得られた研究成果(1200字程度以内) 継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。</p>	<p>スポット分析型低エネルギー電子線回折 (SPA-LEED) を用いて以下の 2 種類のグラフェン構造の構造解析を行った。</p> <p>1) SiC 基板上に成長したグラフェン類似のハニカム構造を持つ ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R30°(以下 6R3)バッファ層へ単層グラフェンをツイスト転写したサンプル。</p> <p>6R3 バッファ層上のツイスト単層グラフェンは、ツイスト 2 層グラフェン (TBG) と同様のモアレ構造が生じることが予想される。TBG と同様な構造緩和により周期歪みが導入されると考えられ、SPA-LEED による逆空間の高分解解析により歪み分布や大きさを評価できる。</p> <p>結果として、グラフェンと SiC の回折スポットを観察することができたが、モアレ構造起因のサテライトスポットは観察できなかった。また、グラフェンの回折スポットはブロードであった。これらは転写グラフェンが 6R3 バッファ層に密着しておらず、モアレ構造が形成されていないことを示唆している。転写後に行った UHV 中のアニール後の LEED 観察では明瞭なサテライトが認められたことから、試料搬送時の大気暴露によって界面が酸化された可能性が高い。更に SPA-LEED 装置内において UHV アニールを行ったが、サテライトの観察には至らなかった。このことは大気暴露によって形成された界面酸化物は UHV アニールによって除去することは困難であり、今後の課題となった。</p> <p>2) 4H-SiCm 面上へ転写した単層グラフェンサンプル。</p> <p>4H-SiCm 面は c 軸方向に 1 nm 周期の凹凸構造を有することから、その表面に転写した単層グラフェンは、表面に沿った 1 次元周期リップル構造となると予想される。リップルにより周期的な局所歪みが導入され、擬磁場が誘起され、ランダウ量子化により電子状態の変調の可能性がある。Tight-binding モデルを用いた電子状態計算によっても大きな電子状態の変調を確認している。</p> <p>このようなサンプルの構造解析には SPA-LEED による高分解逆格子観察が有効である。①単層グラフェンが SiCm 面に沿った (密着した) 構造となるか否か、②密着により誘起される周期的な歪み状態について明らかにする。</p> <p>サンプルは、九大において 4H-SiC m 面上へのグラフェン転写までを行い、1) で得た経験から、分子研解良研にて UHV 中アニール (~900°C) 及び SPA-LEED 測定を行った。得られた回折パターンには m 面と同周期(1 nm)の超格子反射点が観察された。これはグラフェンが 1 nm 周期の構造を有していることを示しているが、SiCm 面に沿ったリップル構造になっているかどうかは、回折点強度のエネルギー依存性のシミュレーション(定量 LEED 解析)が必要である。更にアニール条件 (特に温度) によってモアレに起因するサテライトが現れることまでは明らかになったが、②の歪み状態の解析には至っていない。</p> <p>本年度は、最適化されたアニール条件でサンプルを作製を行い、①②を明らかにしたい。</p>
<p>その他</p>	

注1. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

注2. 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所共同利用研究として実施した旨を謝辞に記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。

(謝辞記載のお願い) <https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html>

2022年度（後期）UVSOR 施設利用実施報告書

極端紫外光研究施設長 殿

所属 東北大学
(提案代表者) 職名 教授
氏名 佐藤宇史

下記のとおり UVSOR 施設利用 を実施しましたので、報告いたします。

記

1. 使用ビームライン 6U
2. 研究課題名 トポロジカル物質におけるスピン偏極局所電子状態の解明
3. 実施期間 2022.10 - 2023.3
4. 研究報告 (約 200 字)

今後 6U で測定を計画している Cr_2Se_3 やトポロジカル絶縁体薄膜を MBE 法により作製し、東北大学に設置してある Mott 検出器を搭載したスピン分解 ARPES 装置で電子状態の評価を行なった。また、これらの試料を大気に暴露することなく UVSOR へ移送するための真空チャンバーの改良を行なった。これにより来期以降のビームタイムで予定している 6U での実験に向けた準備がほぼ整った。

5. 本実験結果の学会および論文発表予定

来期以降に 6U で測定する予定の ARPES 結果と合わせて、学会および論文発表を行う予定です。

6. 施設への要望・質問等

注)・必要であれば 2 ページ目を使用してください。

- ・Activity Report の締切は UVSOR 施設ニュースにてお知らせします。
- ・本研究による論文の別刷 2 部を必ず UVSOR 事務室宛お送りください。
- ・本研究を論文にされる場合は分子科学研究所の共同研究として行われたことを明記してください。

例) Part of this work was supported by the Use-of-UVSOR Facility Program (BL○○, 201X~201X) of the Institute for Molecular Science.

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-29		
報告者	氏名 (Name): 岡林 潤 所属機関 (Institute) 東京大学 電話 (Phone no.) 0358414418	部局 (Department) 大学院理学系研究科 FAX (FAX no.) 0358414418	職 (Job Title) 准教授 E-Mail jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1206		
3. 研究課題名	垂直磁気異方性を有する薄膜界面の作製と電子状態の精密計測への応用		
4. 所内対応者(敬称略)	田中清尚		
5. 共同利用研究者(敬称略)			
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	スピントロニクスデバイス応用やトポロジカル物性科学において、界面でのスピン・電子状態の観測が必須であり、スピン分解光電子分光測定によるスピン計測が求められている。そのためのスピン検出器の作製に際して、高効率なスピン検出に向けた金属表面の作製法の創出が必要となっている。そこで本研究では、異種原子の堆積を行えるシステムを開発し、特に試料堆積と表面清浄化の自動化に取り組み、原子レベルで制御した薄膜堆積を実現させ、スピン分解光電子分光によるスピン・電子状態観測のためのターゲット薄膜作製技術の確立および、実際のスピン分解光電子分光をイメージングにより捉えるところまでを行った。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	別紙参照		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

7. 得られた研究成果

原子レベルにて制御された急峻な界面を持つ金属磁性薄膜の研究は、スピントロニクスデバイス応用や、界面でのスピン軌道相互作用と空間反転対称性の破れを用いたトポロジカル物性科学に向けて、急速に進展している。これらの物性解明に向けて、界面でのスピン・電子状態の観測が必須であり、スピン分解した角度分解光電子分光(ARPES)測定によるスピン計測が求められている。そのためスピン検出器の作製に際して、高効率なスピン検出に向けた金属表面の作製法の創出が必要となっている。そこで本研究課題において、異種原子の堆積を行えるシステムを開発し、原子レベルで制御した薄膜堆積法の実現とスピン分解光電子分光によるスピン・電子状態観測のためのターゲット薄膜作製技術の確立を目的として、UVSOR 田中清尚准教授と共同で協力研究を進めてきた。これまで、スピン検出器（超低速電子線回折 VLEED）の要となるターゲット材料の原子レベルでの表面化学的性質を明らかにし、最表面の安定化を調べ、作製技術を確認することで、世界初となる光電子イメージングによるスピン分解バンド構造を捉えることに成功しつつある。

2022年度の協力研究では特に、結晶成長装置の立ち上げと異種原子の堆積を行えるシステムの開発において、試料作製および試料表面清浄化の自動化の開発を進め、界面化学結合論に基づいた原子レベルで制御した薄膜堆積法の実現とスピン分解 PES によるスピン・電子状態観測の観測を進めてきた。図 1 に示す成長条件の最適化を自動で行えるシステムを用いて、Au(111)の清浄表面を観測できるようになった（図 2）。

協力研究により、汎用性のある表面物理化学研究を行える環境を整え、薄膜作製装置における試料作製条件を詳細に調べ、スピン分解 PES の測定に資する材料開発を進められるようになった。中でも、薄膜表面での化学結合論に基づく議論が必要となっているのが現状であり、スピン分解 PES における高効率計測ができれば、測定技術と界面物性の飛躍的な進展につながる。原子レベルでの表面化学的性質を明らかにし、作製技術を確認することでスピン分解 PES の計測に応用することを目指す。そのための準備を整えることができた段階である。

これらの知見を基に、今後は汎用性のある試料作製装置を備えた偏光可変な高分解能なスピン・軌道分解光電子分光システムを構築し、世界的に競争力のある最先端の表面物理化学用スピン検出装置の創出に繋げていく。これらを 2023 年度の協力研究を継続することにより克服し、田中准教授とともにイメージ計測によるスピン分解 ARPES を実現させていきたい。

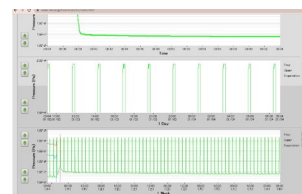


図 1: 表面清浄を自動化したプログラムの一例。(LabView による)

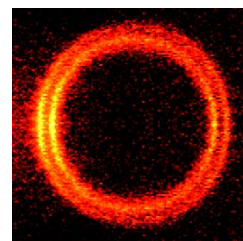


図 2: Au(111)清浄表面のフェルミ面マップ。二重の輪（Rashba 分裂）は表面平坦化と長距離秩序が共に成された時に現れる。

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-18		
報告者	氏名 (Name): 吉村 崇 所属機関 (Institute) 名古屋大学 電話 (Phone no.) 052-789-4056	部局 (Department) 大学院生命農学研究科 FAX (FAX no.) -52-789-4056	職 (Job Title) 教授 E-Mail takashiy@agr.nagoya-u.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1207		
3. 研究課題名	脊椎動物の季節適応を制御する分子の生化学的解析		
4. 所内対応者(敬称略)	秋山 修志		
5. 共同利用研究者(敬称略)	吉村 崇： 名古屋大学大学院生命農学研究科 教授 丸山 迪代： 名古屋大学大学院生命農学研究科 研究員		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	季節繁殖、渡り、冬眠など、動物は1年周期で生理機能や行動を大きく変化させ、四季の変化に適応している。日長を季節変化の手がかりとする光周性については理解が進んできたが、周囲の温度から季節の移り変わりを読み取る仕組みは明らかにされていない。季節応答の明瞭なメダカをモデルとして、遺伝学的解析から温度を感知する候補タンパク質を同定したので、その候補タンパク質について生化学的解析を行った。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	季節の温度変化への応答が異なるメダカ2系統を用いた順遺伝学的解析の結果から、冬から春への季節変化の感知に重要な染色体領域を明らかにしてきた。さらに、この領域内から、2系統間で発現量やアミノ酸配列が異なる候補遺伝子を複数見出した。このうち、リン酸化酵素をコードする候補遺伝子Adenylate kinase 1 (AK1)については2系統間での発現量が有意に異なっていたため、過剰発現メダカを作成し、表現型解析を実施した。その結果、低温時に過剰発現メダカの活動性が変化することが明らかになった。次に様々な温度にメダカを暴露したが、生殖腺の発達に必要な温度について、野生型個体と過剰発現個体の間には違いがなかったため、AK1はメダカの季節の温度感知には関与していないことが明らかになった。系統間でアミノ酸配列が異なるもう一つの候補遺伝子については、配列の違いがタンパク質の活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、生化学的解析に着手した。現在も解析を進めているが、今後の研究によって、脊椎動物が温度の季節変化を感知して、季節の変化に適応する仕組みが明らかになることが期待される。		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書
(課題研究・協力研究)

2023年 3月 31日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属・部局 東京理科大学・理工学部

氏名 中山 泰生

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

1. 種別 (いずれかをチェック☑してください。)

協力研究

課題研究

2. 研究課題名

単結晶有機半導体「準ホモエピタキシャル」接合の太陽電池応用への試み

3. 課題番号 (審査結果通知書及び申請書に記載しています。)

22IMS1209

4. 所内対応者氏名：平本昌宏 教授

5. 共同利用研究者 (注1)(注2)

(記入例：自然大学大学院工学研究科 准教授 岡崎太郎)

- ・東京理科大学大学院理工学研究科 修士課程2年 伊藤 航世
- ・東京理科大学大学院理工学研究科 修士課程2年 中西 優生
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 井芹 航陽
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 根本 悠希
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 馬場 雄也
- ・東京理科大学理工学部 学部4年生 山田 泰成

6. 実施した研究の概要 (200 字程度以内) (注3)

高移動度を示す代表的な p 型有機半導体であるルブレンの単結晶基板上にジ (トリフルオロメチル) ジメチルルブレン (fm-Rub) は「準ホモエピタキシャル」成長する。本研究課題では、高効率有機太陽電池への応用が期待される単結晶性有機半導体 p-n ヘテロ接合を準ホモエピタキシャル fm-Rub へのドーピングにより実現することを目指し、ドナードーピングにより実際に fm-Rub の伝導準位を引き下げること成功した。

7. 得られた研究成果 (1200 字程度以内) (注4)

(継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。)

1) 研究目的

半導体結晶のエピタキシャル成長技術は現代のエレクトロニクスを支える基盤技術の一つである。分子がファンデルワールス相互作用で緩やかに結合してできる有機半導体結晶においては、基材と積層材料が全く異なる結晶構造・分子構造を有する場合でもエピタキシャル成長が実現し、分子単結晶を基板とすることでサブミクロンサイズに成長した良好な結晶性の p-n 接合を自己組織化的に形成できることを、申請者らは明らかにしてきた [総説: Nakayama, et al., *Materials (Basel)* 15 (2022) 7119]。そのなかで、分子科学研究所の平本教授らと実施してきたナノプラット協力研究の成果として、接合面内の結晶構造が非常に近い異種分子間において「準ホモエピタキシャル (quasi-homoepitaxial)」成長が起こり、従来の格子不整合が大きいヘテロエピタキシャル接合の場合より良好な結晶性界面を得ることに成功している [Takahashi, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021) 11430]。本研究課題は、この準ホモエピタキシャル有機半導体接合に対し、平本教授の有する有機半導体単結晶への不純物ドーピング技術を複合することで、高結晶性かつ急峻な電子準位オフセットを有する p-n 接合を創製し、波動的な高移動度キャリア状態を利用した高効率な太陽電池への応用展開を模索することを目的としたものである。

2) 研究成果

ルブレン (Rub) 単結晶上に準ホモエピタキシャル成長することが見出されているジ (トリフルオロメチル) ジメチルルブレン (fm-Rub) に対し、炭酸セシウム (Cs_2CO_3) のドーピングによる n 型化を試みた。具体的には、基板となる Rub 単結晶上へ fm-Rub を製膜速度 3 pm/s で真空蒸着する際に、ドナーとなる Cs_2CO_3 を回転シャッターを介してその 1000 分の 1 の速度で共蒸着することで濃度 1000 ppm でのドーピングを行った。その結果、 Cs_2CO_3 の共蒸着を行っていない fm-Rub 表面に対し、ドーピングを行った試料では 0.39 ± 0.07 V の表面電位の低下が確認された。過去の研究から、Rub 単結晶上の無ドーピング fm-Rub では伝導準位下端がフェルミ準位から約 1.6 eV 上に位置することがわかっている。つまり、 Cs_2CO_3 のドーピングにより伝導準位とフェルミ準位のエネルギー差は約 1.2 eV に近づいたことが予想される。一方、原子間力顕微鏡観察により、 Cs_2CO_3 がドーピングさ

れた試料では表面構造の乱れが確認された。これはドーピング濃度が過剰であることによると考えられ、Rub 単結晶上にホモエピタキシャル成長した Rub においても同様の構造乱れが報告されている。これらの材料間の準ホモエピタキシャル成長により結晶性の良好な p-n 接合を実現するためには、より低濃度でさらに大幅な電位低下を実現できる効率的なドナー材料の探索が課題である。

8. その他 特になし

(注1) 記入例に沿って所属先機関名、部局名、職名、氏名を記載してください。

(注2) 共同利用研究者各位に、(注3) のとおり所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承を得てください。共同利用研究者(研究会参加者)の情報公開に関する承認が得られなかった場合、所定の報告書の提出に加えて、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を別途提出いただく必要があります。

(注3) 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページ(https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html)に公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

(注4) 本研究課題の成果として論文を發表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。(<https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html>)

(注5) 報告書の設問1. ~ 4. の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正の上、NOU に再アップロードしますのでご了承ください。

分子科学研究所共同利用研究（協力研究）実施報告書（2022年度）

2023年4月12日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 富山大学学術研究部工学系

氏名 森本 勝大

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

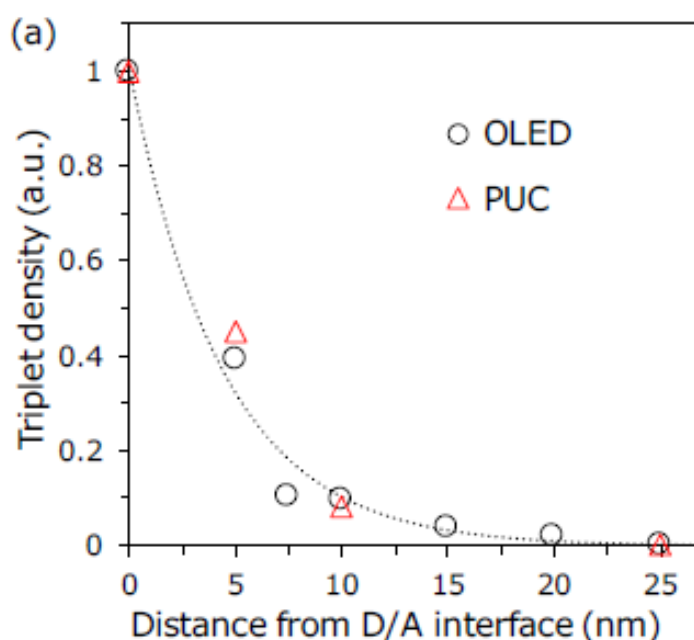
研究課題名	超低電圧駆動有機 EL デバイスの開発および性能評価		
課題番号	22IMS1210		
所内対応者	氏名 伊澤誠一郎	職名 助教	
共同利用研究者	所属	職名	氏名
	富山大学学術研究部工学系	准教授	森本 勝大
実施した研究の概要（200字程度以内）	<p>超低電圧駆動が可能な有機 EL(OLED)デバイスの開発および性能評価を実施した。本年度協力研究では昨年度実施した低電圧駆動 OLED の研究継続として、低電圧化の源泉である励起子拡散のメカニズム解明に寄与する成果を得ることができた。</p> <p>また、電極表面に形成した極薄ダイポール層による低電圧化が見込まれているが、本研究において電極表面物性を評価することでデバイス性能との相関関係を明らかにした。</p>		

(裏面に続く)

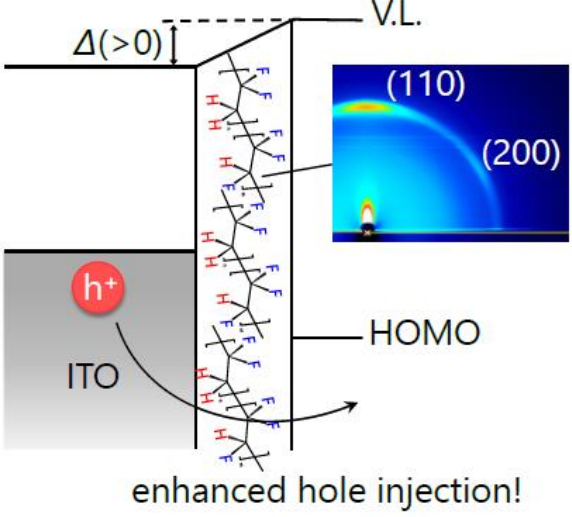
昨年度協力研究において、従来 OLED では成し得なかった幹事電池一本で駆動する超低電圧 OLED の開発に成功していた。本年度の継続研究において、当該 OLED の駆動メカニズムである励起子拡散長の解明や、励起子分布に関する知見を得ることに成功した。分子研平本 G の所有する低湿度環境下でのデバイス作製装置にて作製した OLED デバイスを、申請者によりデバイス性能評価することで研究を遂行した。これにより、ドナー/アクセプター界面から 10nm 近傍に三重項励起子が 90%以上集中していることを見出した。これは今後の低電圧 OLED におけるデバイス設計指針を示す非常に重要な知見となった。これらの成果は以下に掲載済み。

Spatial distribution of triplet excitons formed from charge transfer states at donor/acceptor interface, Seiichiro Izawa, Masahiro Morimoto, Shigeki Naka, Masahiro Hiramoto, J. Mater. Chem. A, 10 (2022) 19935–19940.

得られた研究成果(1200字程度以内)
継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。



次に低電圧 OLED へ向けた取り組みとして、電極界面に極薄ダイポール層を形成することで低電圧駆動可能な OLED デバイスを開発した。申請者によりダイポール層を形成したのち、電極表面における仕事関数やダイポール層の膜厚といった表面物性を分子研平本 G 所有の表面物性評価装置にて評価・検証した。電極表面修飾した電極表面の仕事関数は 0.2 eV 程度増加していた。ダイポール層の薄膜構造解析によると、アニール処理により結晶構造や分子配向が変化しており、その結果として分極量および電極仕事関数への変化に繋がった。

	<p>またこれらの表面物性結果と、OLED デバイスの駆動電圧には相関関係が得られた。これらの成果は以下にて査読中。</p> <p>Hole injection characteristics and annealing temperature dependence for organic light-emitting diodes using spontaneous polarization, Ryosuke Fukazawa, Yoshiki Maegawa, Masahiro Morimoto, Ryosuke Matsubara, Atsushi Kubono and Shigeki Naka, Phys. Status Solidi A, under review.</p> 
その他	

注1. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

注2. 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所共同利用研究として実施した旨を謝辞に記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。

(謝辞記載のお願い) <https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html>

PAPER



Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 19935

Spatial distribution of triplet excitons formed from charge transfer states at the donor/acceptor interface†

Seiichiro Izawa,^a Masahiro Morimoto,^b Shigeki Naka^c and Masahiro Hiramoto^d

Triplet exciton formation at an organic semiconductor interface plays a crucial role in photophysical processes in electronic devices, such as organic light-emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaics, and in optical functions, such as photon upconversion (PUC) based on triplet–triplet annihilation (TTA), which produces a photon with high energy combining two photons with low energy. Herein, we report the spatial distribution of the triplet exciton generated after charge recombination at the organic semiconductor interface. The triplet exciton distribution is assessed by examining the variation in TTA emission when the triplet quencher is doped near the interface in the OLED and PUC systems. The obtained result indicates that 90% of the triplet excitons are confined to less than 10 nm from the donor/acceptor interface, where charge recombination occurs and a charge transfer state forms, which is a precursor of the triplet exciton. The confinement of triplet excitons leads to efficient TTA emission, whose efficiency is triplet concentration-dependent, in OLED and PUC systems utilizing the mechanism of interfacial triplet formation.

Received 16th March 2022
Accepted 31st May 2022

DOI: 10.1039/d2ta02068h

rsc.li/materials-a

^aInstitute for Molecular Science, 5-1 Higashiyama, Myodaiji, Okazaki 444-8787, Aichi, Japan. E-mail: izawa@ims.ac.jp

^bThe Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), 5-1 Higashiyama, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8787, Japan

^cPrecursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

^dAcademic Assembly Faculty of Engineering, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan. E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

† Electronic supplementary information (ESI) available. See <https://doi.org/10.1039/d2ta02068h>



Seiichiro Izawa has been working as an assistant professor at the Institute for Molecular Science, Japan, since 2016. He received his PhD from the University of Tokyo in 2015 and worked at RIKEN in Japan and University of California, Santa Barbara as a postdoctoral fellow from Japan Society for the Promotion of Science. His research interests include controlling optoelectronic properties at the organic semiconductor interface for application of organic photovoltaics, light-emitting diodes and photon upconversion.

Introduction

The spin statistics rule states that 75% of the excitons formed after free charge recombination are spin triplets.¹ The triplet excited state is generally dark because the transition to the ground state is spin-forbidden. Therefore, ensuring that triplet excitons emit light is an important research target for realizing efficient organic light-emitting diodes (OLEDs). This subject is solved by developing thermally activated delayed fluorescent materials that convert triplet excitons to singlets² and phosphorescent materials that have large spin–orbit coupling, which enables emission from a triplet state.³ Recently, triplet excitons have been recognized for their crucial role in the charge recombination of organic photovoltaics (OPVs).^{4,5} A triplet exciton forms after bimolecular charge recombination through an intermediate charge transfer (CT) state at the donor/acceptor (D/A) interface. The formation of the triplet exciton after charge recombination is supposed to be the main cause of non-radiative recombination loss,⁵ which is the main problem that causes a large energy loss in the open-circuit voltage in OPVs, leading to a lower power conversion efficiency of OPVs than that of perovskite, crystalline-silicon, and GaAs PVs.^{6,7} To enhance the performance of organic electronic devices, such as OLEDs and OPVs, it is important to clearly define the behavior of triplet exciton formation after charge recombination.

Recently, we have leveraged the triplet exciton formation resulting in the CT state after charge recombination at the D/A interface to construct an efficient photon upconversion (PUC)

system in the solid state.⁸ PUC is a process in which a material increases the energy of the incident photons, resulting in the emission of photons with higher energies.⁹ PUC in the solid state has attracted much attention because of its potential applications in solar cells, photocatalysis, and photodynamic therapy in living organisms.^{10,11} However, the external quantum efficiency (EQE) of a conventional PUC system based on intersystem crossing, namely triplet formation by the heavy-atom effect in a molecule, is as low as 0.024% in the solid state.¹² The PUC emission in our system occurs after triplet-triplet annihilation (TTA) that originates from triplet formation through photo-excited singlet separation and free charge recombination at the interface of the D/A bilayer film. As a result, a solid-state PUC from the near-infrared to the visible light region on flexible organic thin films without using heavy atoms is achieved with an external efficiency that is two orders of magnitude higher than those demonstrated in conventional systems based on intersystem crossing in a sensitizer molecule containing a heavy atom.^{8,12} The concept of PUC at the D/A interface has been expanded to develop efficient OLEDs operated at extremely small driving voltages.¹³ Electroluminescence (EL) emission in the OLED occurs through the formation of a charge transfer state with a spin triplet (CT_3) originating from injected charges, followed by TTA.^{13–15} This is a current-excited UC process in the OLED device, while PUC is a photo-excited process. The OLED was realized to emit light with a wavelength of 608 nm (2.04 eV) at a luminance of 177 cd m^{-2} and is operable with a 1.5 V battery, which, to the best of our knowledge, is the lowest OLED operating voltage reported to date.¹³ In the PUC and OLED devices, we suppose that the motility of the triplet excitons formed from the CT state plays a crucial role in efficient TTA emission. To enhance the efficiency of such photophysical processes, the real spatial distribution of triplet excitons near the D/A interface should be clarified.

In this study, the spatial distribution of triplet excitons formed from the CT state at the D/A interface was elaborated on by analyzing the EL emission in an OLED device and PUC emission on a bilayer thin film. A phosphorescent material was doped near the D/A interface, which served as a trap for the triplet excitons. The trap dopant quenched the TTA emission released from the host material and emitted phosphorescence instead. The relationship between the thickness of the doped layer and the variation in the emission intensities directly demonstrates the spatial distribution of the triplet excitons near the D/A interface.

Results and discussion

In this study, we utilized a D/A-type OLED device based on rubrene and *N,N'*-di-*n*-octyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) (Fig. 1a), which has been reported as an efficient OLED with an extremely low driving voltage in the literature,¹³ to investigate the spatial distribution of the triplet excitons near the D/A interface. The emission scheme of the OLED, which is illustrated in Fig. 1b, is described as follows: CT_3 forms after the charge recombination of injected charges at the D/A interface. Then, the energy of the CT_3 state is transferred to T_1 of rubrene. Later, the fluorescence of rubrene is observed through TTA. In this study, copper(II) phthalocyanine (CuPc) was doped inside the rubrene layer as the triplet trap. CuPc emits phosphorescence at approximately 1100 nm (1.12 eV),^{16,17} which is slightly less than the T_1 energy of rubrene (1.14 eV).¹⁸ Therefore, Dexter energy transfer from rubrene T_1 to CuPc T_1 is possible. The PUC system utilizes 3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-dichloro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-*s*-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene (ITIC-Cl; Fig. 1a), which is a famous non-fullerene acceptor in the OPV field,¹⁹ instead of PTCDI in the OLED device. ITIC-Cl can absorb near infrared (NIR) light, and the rubrene/ITIC-Cl bilayer can efficiently convert NIR light to yellow light with a high EQE of 1.29%.⁸ The mechanism of the PUC is based on the same CT-TTA emission as that used in the OLED device. Free charges in the PUC system are generated through photoexcitation in ITIC-Cl and charge separation at the D/A interface.

The structure of the OLED device is presented in Fig. 2a. The triplet trap: CuPc was doped in the rubrene layer near the D/A interface. The doping concentration of CuPc was set to 1 vol% because the efficiency of the CuPc emission reached a maximum under this condition.¹⁶ Atomic force microscopy images for undoped and CuPc-doped rubrene films are presented in Fig. S1.† The surfaces of both films were very smooth, excluding the possibility of the morphological change by the CuPc-doping. The thicknesses of the CuPc-doped layers were 5, 10, 25, 50, and 100 nm, while the total thickness of the doped layer plus the pristine rubrene layer was kept constant at 110 nm because we wanted to compare the doping effect near the D/A interface without changing the device conditions such as an optical interference effect. 110 nm is sufficiently thicker than the typical triplet exciton diffusion length in amorphous films of organic semiconductors.²⁰ Fig. 2b shows the luminance (L)–

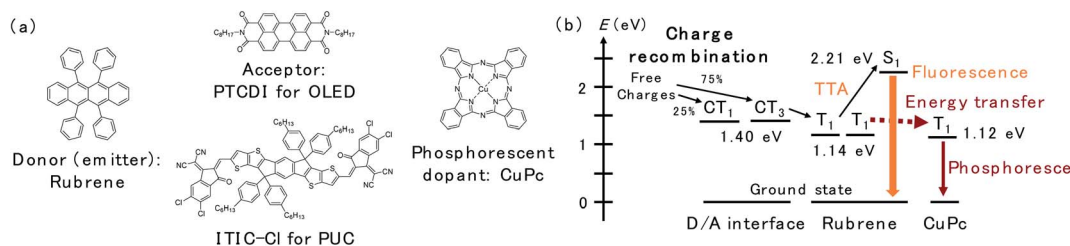


Fig. 1 (a) Chemical structures of rubrene, PTCDI, ITIC-Cl and CuPc. (b) The energy levels of excited states and schematic of the energy transfer inside the device.

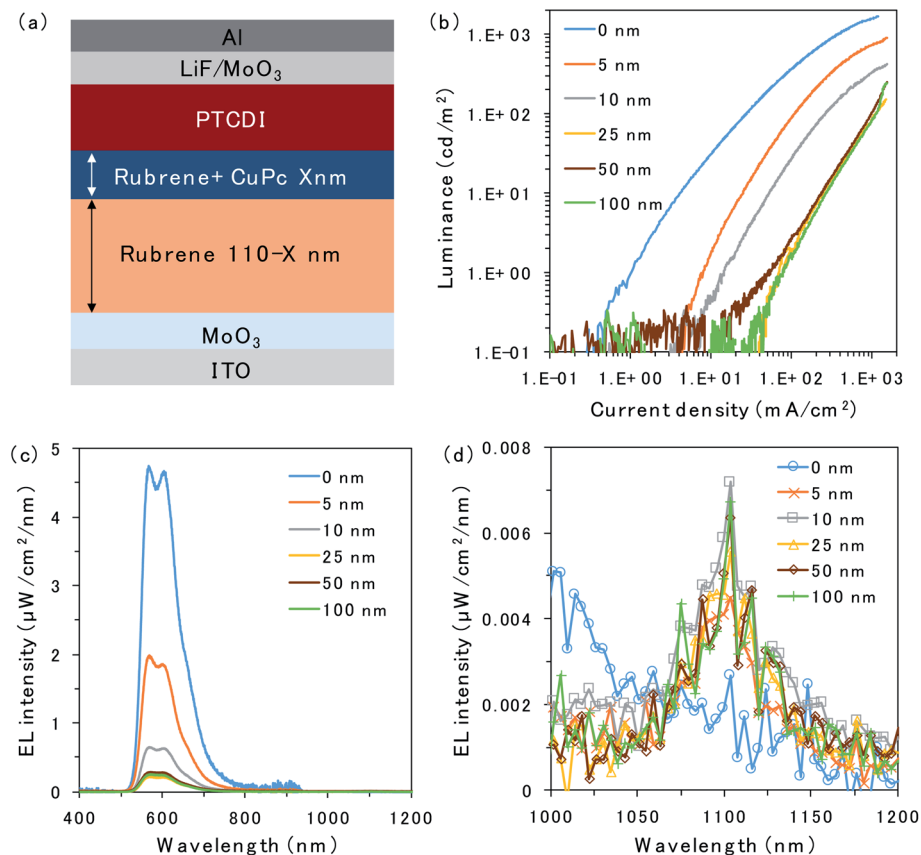


Fig. 2 (a) Schematic of the device with the CuPc-doped rubrene layer at the D/A interface. (b) L - J curves and (c and d) EL emission spectra with a constant current flow (1000 mA cm^{-2}) for the devices with 0 nm (blue), 5 nm (orange), 10 nm (grey), 25 nm (yellow), 50 nm (brown), and 100 nm (green) of CuPc-doped rubrene layers at the D/A interface.

current density (J) characteristics of the prepared OLED devices. Luminance is based on the spectral sensitivity of the human eye; therefore, it is insensitive to NIR emission released from CuPc. The luminance value reflects only the emission intensity from the fluorescence of rubrene in the visible region. The luminance value drastically decreases with an increasing thickness of the CuPc-doped layer. This is because CuPc traps triplet excitons in the rubrene layer and quenches TTA emission from the rubrene host. The luminance value does not decrease any further with CuPc-doped layer thickness higher than 25 nm. The same trend was observed in the spectral intensity of the rubrene emission presented in Fig. 2c. The rubrene emission at 565 nm decreases with an increase in the CuPc-doped layer thickness up to 25 nm. These results suggest that triplet excitons were mainly distributed in the region below 25 nm near the D/A interface. Instead of quenching the TTA emission from rubrene by CuPc doping, the CuPc emission appears at 1100 nm in Fig. 2d. This result indicates that triplet energy is transferred from rubrene to CuPc. The intensity of CuPc emission is increased for thicker devices compared to a device with a 5 nm doped layer, despite the CuPc emission being very small. The reason for the weak CuPc emission is its very low EQE of EL, reported as $\sim 10^{-3}\%$.¹⁶ The change in the rubrene emission intensity owing to CuPc doping near the D/A interface was also

investigated in the rubrene/ITIC-Cl PUC system.⁸ The device structure and PUC emission excited with 750 nm LED light are presented in Fig. S2.† As in the case of EL emission, PUC emission from rubrene is gradually quenched by increasing the thickness of the CuPc-doped layer up to 25 nm. This result indicates that triplet excitons generated by light irradiation in the PUC system are distributed in the region below 25 nm near the D/A interface, similar to the triplet excitons generated by the injected current in the OLED device. The triplet exciton distribution is further investigated in OLED devices because the excitation light source in the PUC system disturbs the detection of CuPc emission.

To further investigate triplet exciton diffusion after charge recombination, a pristine rubrene interlayer was inserted between the 50 nm CuPc-doped layer and D/A interface, as shown in Fig. 3a. When the CuPc-doped layer was 10 nm away from the D/A interface, the intensity of the rubrene emission was small, as can be observed in Fig. 3b. Moreover, a small emission peak from CuPc at 1100 nm is observed in Fig. 3c. The rubrene emission recovered in proportion to the distance of the CuPc-doped layer from the interface. The rubrene emission in the device with the CuPc-doped layer 50 nm away from the interface changes only slightly compared to the undoped device. CuPc emission is not observed in the device with a CuPc-

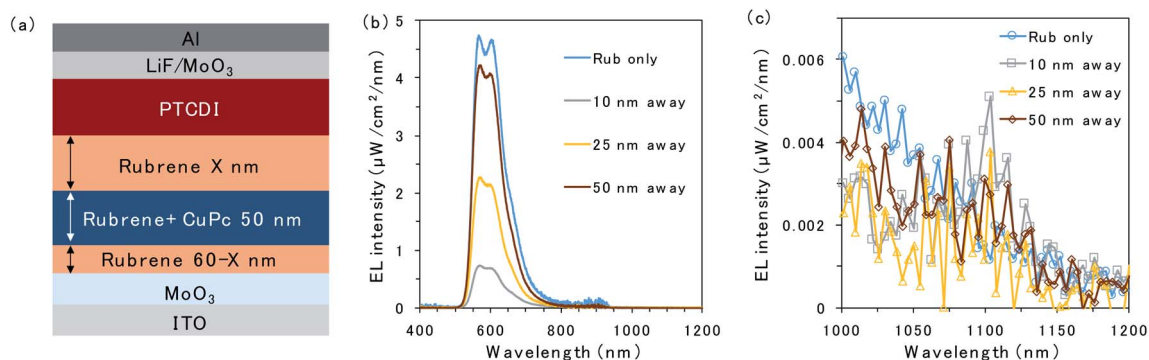


Fig. 3 (a) Schematic of the device with 50 nm of a CuPc-doped rubrene layer away from the D/A interface. (b and c) EL emission spectra with a constant current flow (1000 mA cm^{-2}) for the devices without CuPc doping (blue) and with 50 nm of a CuPc-doped rubrene layer away from the D/A interface. The thicknesses of rubrene interlayers at the D/A interface are 10 nm (grey), 25 nm (yellow), and 50 nm (brown).

doped rubrene layer 50 nm away from the D/A interface. These results indicate that the quenching effect of the TTA emission of the rubrene host by CuPc is limited if it is away from the interface, and the triplet exciton does not exist in the region 50 nm away from the D/A interface.

To clarify the emission mechanism of the CuPc-doped OLED, transient EL decay was measured using a handmade system composed of a silicon photodiode and transimpedance amplifier (Fig. 4). A square voltage waveform at 100 Hz produced by a function generator was applied to the devices. The decay curve mainly reflects the lifetime of the rubrene emission because the CuPc emission is too weak to affect it. The decay curves detected through the NIR cut filter to eliminate CuPc emission are presented in Fig. S3,[†] depicting curves similar to those presented in Fig. 4. However, the main discussion focuses on the curves measured without the filter to enhance the signal-to-noise ratio. The EL decay curves of the undoped rubrene/PTCDI device and the device with a CuPc-doped rubrene layer 50 nm away from the D/A interface exhibit

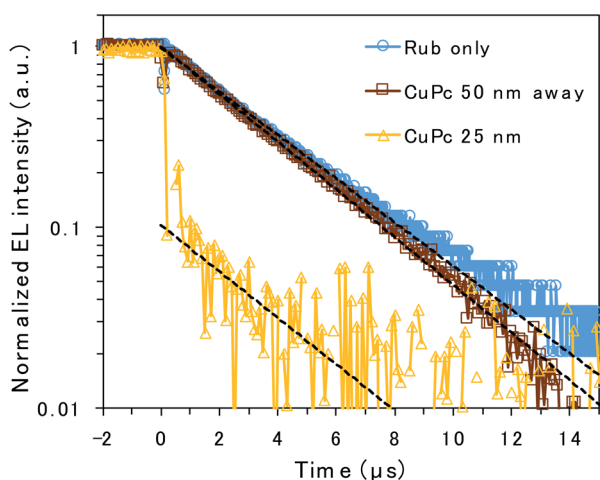


Fig. 4 EL decay for the device without CuPc doping (blue circle), with 50 nm of a CuPc-doped rubrene layer at 50 nm away from the D/A interface (brown square), and with 25 nm of a CuPc-doped layer at the D/A interface (yellow triangle). Voltages of 4.6, 6.0, and 11 V were applied to each device. Curves were fitted to the EL decay using single exponential functions (broken lines).

only one decay component, slow decay, with EL lifetimes of 3.6 and 3.3 μs , respectively. The slow decay is associated with emission resulting from TTA occurring through triplet exciton diffusion. The decay curves of the two devices are almost identical because CuPc is silent for TTA if it exists sufficiently far from the D/A interface. In contrast, the EL decay curve of the device with 25 nm of the CuPc-doped rubrene layer at the D/A interface exhibits two decay components: prompt decay, with EL lifetimes less than 0.1 μs (which is the detection limit of the instrument), and slow decay, with EL lifetimes of 3.4 μs . The slow decay is attributed to TTA emission, whereas the prompt decay is associated with rubrene emission due to the direct excitation of the S_1 state by injected charges. The amplitude of the fitted exponential reveals that 90% and 10% of the decay are attributed to direct emission by S_1 excitons and TTA, respectively. The results indicate that CuPc near the D/A interface strongly quenches the TTA process.

The energy transfer pathway for the CuPc emission is illustrated in Fig. 1b. We assume that the CuPc emission originates from the Dexter energy transfer of triplet excitons from rubrene to CuPc. Two other possible pathways forming the CuPc triplet, namely, the energy transfer from CT_3 to T_1 of CuPc and that from S_1 of rubrene to S_1 of CuPc and intersystem crossing to T_1 in the CuPc molecule, are excluded for the following reasons. Triplet exciton diffusion is based on Dexter energy transfer, thus requiring a wave function overlap between the two molecules, which means that it can only occur between neighboring molecules.²⁰ Long-range diffusion of T_1 of CuPc in a 1% doped film is impossible because CuPc molecules do not contact each other in the diluted films. Consequently, CuPc emission is observed even 10 nm away from the interface, which excluded the possibility of the first pathway, namely energy transfer from CT_3 to T_1 of CuPc, because triplet exciton diffusion between CuPc molecules is impossible. The second possibility is that Förster resonance energy transfer (FRET) between singlet excitons is typically in the long range because it is based on dipole-dipole coupling.²⁰ To confirm the FRET length in the rubrene/PTCDI OLED system, we inserted a rubrene layer with an emissive dopant, namely, tetraphenylidibenzoperiflanthene (DBP), away from the interface (Fig. S4a[†]). The emission spectra of the OLED are presented in Fig. S4b.[†] The DBP emission at

610 and 665 nm are still observed in the device with the DBP located 100 nm away from the interface, indicating that FRET from rubrene to the energy acceptor occurs even if they are 100 nm apart. The CuPc emission disappears at 50 nm from the interface, excluding the possibility of FRET from S_1 of rubrene to S_1 of CuPc. Accordingly, the decrease in rubrene emission and emergence of CuPc emission originate from the triplet energy transfer from rubrene to CuPc, and the change in those emission intensities reflects the spatial distribution of the triplet exciton in rubrene molecules formed after charge recombination.

The spatial distribution of triplet excitons is plotted in Fig. 5a. The relative triplet density was calculated from the EL intensity change of TTA emission released from rubrene when the CuPc-doped layer was inserted at the D/A interface (Fig. 2c and S5†) instead of CuPc emission because the CuPc emission presented in Fig. 2d is too weak to be discussed quantitatively. The reduction in the EL intensity obtained by inserting the CuPc-doped thin layer is assumed to be quenched by CuPc in the doped region. The relative triplet density was obtained by comparing the EL intensities of the device with 0 and 25 nm CuPc-doped layers, assuming that the entire triplet was quenched when the 25 nm CuPc doped layer was inserted. The reduction in the triplet density as the distance from the D/A interface increases is fitted by an exponential decay function. The triplet exciton diffusion length, which is defined as the

density that becomes $1/e$, is 4.4 nm. The spatial distribution of triplet excitons in the ITIC-Cl/rubrene PUC system, calculated based on the intensity change of PUC emission from rubrene in Fig. S2,† is plotted in Fig. 5a. The plots regarding the EL and PUC systems overlap well, indicating that the behavior of triplet excitons does not change if it is generated by current injection from the electrode or light excitation. Macroscopic long-range triplet exciton diffusion at the micrometer scale has been reported in a rubrene single crystal.²¹ However, the evaporated rubrene thin films utilized in this study have an amorphous structure, leading to a shorter diffusion length. Note that most triplet excitons are consumed by TTA in the rubrene thin film because of its high TTA efficiency, namely, 31%,²² when the maximum efficiency of TTA, which is a two-to-one photon conversion process, is defined as 50%, instead of non-radiative decay to the ground state. The fitted exponential decay function reveals that 69% and 90% of the triplet excitons are confined to regions less than 5 nm and 10 nm from the D/A interface, respectively.

A schematic of the TTA emission near the D/A interface is presented in Fig. 5b. The triplet exciton is confined near the D/A interface because it forms at the D/A interface, which has a two-dimensional flat structure. This is one of the reasons why efficient TTA emission could be realized in the OLED and PUC systems utilizing triplet formation through the CT state at the D/A interface. In particular, the PUC at the D/A interface has realized an EQE value two orders of magnitude higher at a smaller excitation light intensity than the conventional PUC system where the triplet exciton forms in a sensitizer molecule, which is dispersed in the entire film, by intersystem crossing.^{8,11,12} The triplet exciton distribution in the conventional PUC system can be determined using the typical absorption coefficient of organic semiconductor films, which is 10^5 cm^{-1} ,²³ meaning that 90% of the photons are absorbed in the films with a thickness of 100 nm. 90% of the triplet excitons are confined to less than 10 nm from the D/A interface in our interfacial PUC system, meaning that the triplet density is ten times larger when it is formed at the interface than when it is randomly formed in the entire film by simple absorption and intersystem crossing. Furthermore, the sensitizer molecules in the conventional PUC system are generally dispersed in a polymer matrix approximately a thousand times to prevent the aggregation of the sensitizer, causing non-radiative triplet recombination,^{12,24} which leads to a much smaller triplet density in the films. Accordingly, our interfacial PUC system achieves a small saturated excited light intensity, where bimolecular TTA becomes the main decay channel, in the order of several tens of mW cm^{-2} ,⁸ which is ten to thousand times smaller than that of the typical PUC system in the solid state.^{12,24,25}

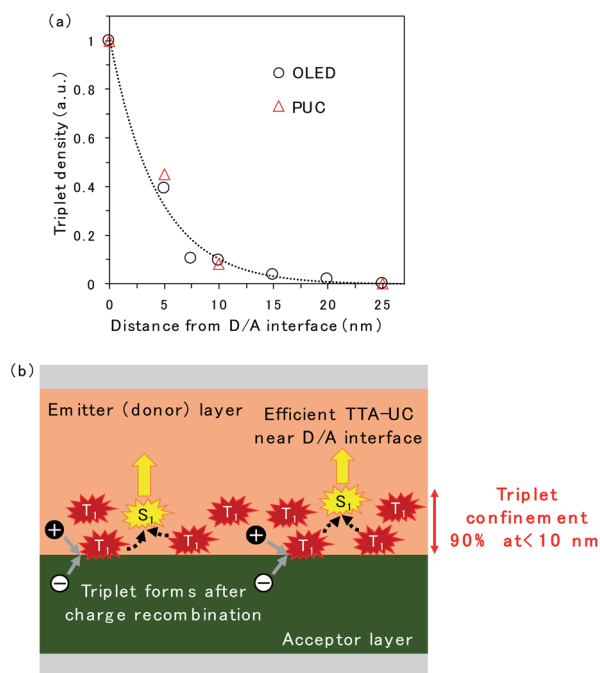


Fig. 5 (a) Relative triplet density as a function of distance from the D/A interface. The relative triplet density was calculated according to the intensity change of EL and PUC emission from rubrene when a CuPc-doped layer was inserted at the D/A interface. The black circle represents triplet density in the rubrene/PTCDI OLED device, while the red triangle represents triplet density in the rubrene/ITIC-Cl PUC system. The broken line denotes fitting done using the single exponential regarding the OLED device. (b) Schematic of triplet exciton accumulation after charge recombination near the D/A interface.

Conclusions

In summary, we have clarified the spatial distribution of triplet excitons formed from the CT state at the rubrene/acceptor interface in an OLED device and PUC system by analyzing the emission change originating from the rubrene host with CuPc

triplet trap molecules. The TTA emission of rubrene was quenched and CuPc emission appeared when CuPc was doped in the region near the D/A interface. The triplet density calculated from the emission change indicates that 90% of the triplet excitons are confined to less than 10 nm from the D/A interface. The confinement is an advantage of triplet generation from the CT state at the D/A interface, which has a two-dimensional flat structure and allows for efficient TTA, whose efficiency is triplet concentration dependent in OLED and PUC systems.

Author contributions

S. I. and M. M. conceived the idea, directed the project, and wrote the paper. S. I. fabricated the OLED devices and conducted the PUC experiment. M. M. conducted the OLED characterization. S. N. and M. H. supervised the research. S. I. and M. M. contributed equally to the work. All the authors reviewed the manuscript.

Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

This research was supported in part by JSPS KAKENHI, Grants-in-Aid for Scientific Research (18K14115, 19K04465, 20KK0323, 21H05411, 22K14592), JST PRESTO (JPMJPR2101), Mazda foundation, Konica Minolta Science and Technology Foundation, Kansai Research Foundation for Technology Promotion, Shorai Foundation for Science and Technology, Nanotechnology Platform Program of MEXT (Molecule and Material Synthesis: JPMXP09S21MS0029), and Cooperative Research by Institute for Molecular Science (IMS program 22IMS1210).

Notes and references

- 1 T. Tsutsui, *MRS Bull.*, 2013, **22**, 39–45.
- 2 H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi, *Nature*, 2012, **492**, 234–238.
- 3 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151–154.
- 4 A. Rao, P. C. Chow, S. Gelinas, C. W. Schlenker, C. Z. Li, H. L. Yip, A. K. Jen, D. S. Ginger and R. H. Friend, *Nature*, 2013, **500**, 435–439.
- 5 A. J. Gillett, A. Privitera, R. Dilmurat, A. Karki, D. Qian, A. Pershin, G. Londi, W. K. Myers, J. Lee, J. Yuan, S. J. Ko, M. K. Riede, F. Gao, G. C. Bazan, A. Rao, T. Q. Nguyen, D. Beljonne and R. H. Friend, *Nature*, 2021, **597**, 666–671.
- 6 J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich, Y. Fan, M. Tropiano, K. A. McGarry, O. Zeika, M. K. Riede, C. J. Douglas, S. Barlow, S. R. Marder, D. Neher, D. Spoltore and K. Vandewal, *Nat. Energy*, 2017, **2**, 17053.
- 7 J. Yao, T. Kirchartz, M. S. Vezie, M. A. Faist, W. Gong, Z. He, H. Wu, J. Troughton, T. Watson, D. Bryant and J. Nelson, *Phys. Rev. Appl.*, 2015, **4**, 014020.
- 8 S. Izawa and M. Hiramoto, *Nat. Photonics*, 2021, **15**, 895–900.
- 9 J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun and F. Li, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 395–465.
- 10 B. Joarder, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 4613–4624.
- 11 V. Gray, K. Moth-Poulsen, B. Albinsson and M. Abrahamsson, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **362**, 54–71.
- 12 T. A. Lin, C. F. Perkinson and M. A. Baldo, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, e1908175.
- 13 S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka and M. Hiramoto, *Adv. Opt. Mater.*, 2022, **10**, 2101710.
- 14 A. K. Pandey, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 7787.
- 15 S. Engmann, A. J. Barito, E. G. Bittle, N. C. Giebink, L. J. Richter and D. J. Gundlach, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 227.
- 16 R. Nagata, H. Nakanotani and C. Adachi, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1604265.
- 17 J. R. Tritsch, W. L. Chan, X. Wu, N. R. Monahan and X. Y. Zhu, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2679.
- 18 Z. Huang, D. E. Simpson, M. Mahboub, X. Li and M. L. Tang, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 4101–4104.
- 19 H. Zhang, H. Yao, J. Hou, J. Zhu, J. Zhang, W. Li, R. Yu, B. Gao, S. Zhang and J. Hou, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1800613.
- 20 O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom and T. Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1867–1888.
- 21 H. Najafav, B. Lee, Q. Zhou, L. C. Feldman and V. Podzorov, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 938–943.
- 22 D. Di, L. Yang, J. M. Richter, L. Meraldi, R. M. Altamimi, A. Y. Alyamani, D. Credgington, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1605987.
- 23 C. Dyer-Smith, J. Nelson and Y. Li, in *McEvoy's Handbook of Photovoltaics*, ed. S. A. Kalogirou, Academic Press, 3rd edn, 2018.
- 24 T. Ogawa, M. Hosoyamada, B. Yurash, T. Q. Nguyen, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 8788–8796.
- 25 S. Amemori, Y. Sasaki, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8702–8705.

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-07		
報告者	氏名 (Name): 小野 克彦 所属機関 (Institute) 名古屋工業大学 電話 (Phone no.) 0527355407	部局 (Department) 大学院工学研究科工学専攻 FAX (FAX no.) 0527355442	職 (Job Title) 准教授 E-Mail ono.katsuhiko@nitech.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1211
3. 研究課題名	有機ホウ素化合物による非フラーレン n 型半導体の開発と太陽電池の作製評価
4. 所内対応者(敬称略)	平本 昌宏
5. 共同利用研究者(敬称略)	小林 寛法：名古屋工業大学大学院工学研究科 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	有機薄膜太陽電池の研究において、非フラーレン n 型半導体の開発が注目されている。我々は、有機ホウ素化合物の電子親和性に着目し、新たな材料設計に基づく新規材料の研究開発を行った。本研究では、これらについて有機薄膜太陽電池を作製し、新規材料の光電変換特性を評価した。その結果、有機ホウ素化合物の末端構造をわずかに変えると、p型半導体から n 型半導体へと特性が切り替わることを発見し、その原因について調査した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>1. 導入</p> <p>有機薄膜太陽電池の研究分野において、非フラーレン n 型半導体の開発が注目されている。我々は、有機ホウ素化合物の電子親和性に着目し、新たな材料設計に基づく新規材料1と2の研究開発を行った。本研究では、これらについて有機薄膜太陽電池を作製し、新規材料の光電変換特性を評価した。</p> <p>2. 実験</p> <p>【素子作製】有機薄膜太陽電池の構成としてITO/PEIE/活性層/MoO₃/Agを採用し、活性層にホウ素化合物(1,2)と導電性ポリマー (PTB7-Th)、もしくはフラーレン誘導体 (PC61BM) のブレンド膜を作製した。素子はグローブボックス内で製造し、以下の測定を行った。</p> <p>【太陽電池評価】</p> <p>(1) 光電変換効率 (PCE) を調べるため、ソーラーシミュレータを使用して電流電圧特性を測定した。</p> <p>(2) 電流応答の詳細を調べるため、外部量子効率 (EQE) スペクトル測定装置を用いて波長に対する変換効率を測定した。</p> <p>3. 結果と考察</p> <p>太陽電池特性を表 1 に示す。p 型半導体のPTB7-Thと組み合わせた素子 1 と 2 を比較すると素子 1 で値が高く、ホウ素化合物1が n 型半導体として作用していることが示された。一方、n 型半導体のPC61BMと組み合わせた素子 3 と 4 を比較すると素子 4 で値が高く、ホウ素化合物2は p 型半導体として機能していることが示された。</p> <p>表 1. ホウ素化合物を活性層に用いた太陽電池特性</p> <p>-----</p> <p>素子/活性層/Jsc[mA cm⁻²]/Voc[V]/FF/PCE[%]</p> <p>-----</p> <p>1 /1:PTB7-Th/5.82/0.94/0.38/2.06 2 /2:PTB7-Th/2.95/0.91/0.30/0.82 3 /1:PC61BM/0.07/0.49/0.35/0.01 4 /2:PC61BM/7.76/0.80/0.46/2.85</p> <p>-----</p> <p>素子 1 のEQEスペクトルは最大値が40%であり、素子 4 の最大値は60%であった。これらのスペクトルと薄膜の吸収スペクトルを比較すると波長範囲が重なるため、各ホウ素化合物が吸収した光は発電に使用されていることが明らかになった。</p> <p>ホウ素化合物1と2の特性を比較すると、化合物1のHOMO準位が0.3 eV、LUMO準位が0.1 eV低下していた。このエネルギー準位の低下により、化合物1とPC61BMとのマッチングにずれが生じ、化合物1とPTB7-Thとのマッチングがより効果的になったと結論した。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NIOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様子をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書(公開用)」を担当係までご提出ください。 <p>https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html</p>

	<ul style="list-style-type: none"> ● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
<p>担当係</p>	<p>自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133</p>

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-03-31		
報告者	氏名 (Name): 田中 慎一郎 所属機関 (Institute) 大阪大学 電話 (Phone no.) 0668798491	部局 (Department) 産業科学研究所 FAX (FAX no.) 0668798494	職 (Job Title) 准教授 E-Mail stanaka@sanken.osaka-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1212
3. 研究課題名	Momentum Microscopy装置による3Dフェルミ面計測手法の確立とその応用
4. 所内対応者(敬称略)	松井文彦
5. 共同利用研究者(敬称略)	田中慎一郎 大阪大学産業科学研究所 准教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	装置関係： ・ Momentum Microscope装置の装置出力ファイルの形式を解析し、独自のソフトウェアを開発した。また、3Dフェルミ面を取得するためのソフトも開発している。 研究関係： ・ 遷移金属カルコゲナイドTiSe2のTi2p内殻遷移に伴う運動量分解共鳴光電子分光の研究を行い、世界で初めて原子間相互作用に伴う共鳴光電子放出においてはFano共鳴のq値が負になることを示した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	装置開発関連： Momentum Microscope装置の出力は、SPECS社製の専用解析ソフトウェアで解析するようになっている。これは高機能なものであるが、使い勝手はよくなく、また多量のデータを自動的に処理し解析することなどはできない。また一般的なデータフォーマットへの変換も可能だが、一つ一つ手動で行う必要があり、また形式も自由にできないなどの制限がある。今後この装置を用いてさまざまな計測を行うにおいては、ユーザーが自由に自動処理できる必要がある。このため、出力データの形式を解析し、近年AI関係の標準的な言語となっているPythonを用いた読み取りプログラムを開発した。また、一般的な解析プログラムで読み取って解析できるよう、igor proのバイナリ形式や、h5形式に変換するルーチンを開発し、ユーザー独自の解析を行うための基盤を形成した。さらに、MicroscopyモードでのデータとMomentumモードのデータを自由に行き来できるようなプログラムを開発した。今後は、スピン分析したデータを同様に処理できるようなプログラムを開発する必要があり、そのための分析を開始している。 また、光エネルギーをスキャンして取得した大量のデータから3Dフェルミ面を形成するためのソフトを開発しつつある。こちらは3次元空間での点群処理が必要であり、そのための既存のルーチン（Pythonライブラリ）についての情報を取得して比較検討している段階である。今後はこれを自動的に扱い簡便にフェルミ面トモグラフィ研究ができるようにしたい。 研究関係： 遷移金属カルコゲナイドTiSe2はCDW転移系の典型例として数多くの研究があるが、か電子帯の素性についての研究は数少ない、そこでTi2p内殻遷移に伴う運動量分解共鳴光電子分光の研究を行い、いままでは（強い根拠もなく仮定されていた）Γ点の素性がSe4p軌道単独であるというモデルが適当ではなく、Ti3d成分も相当含まれていることを示した。また、ほぼSe4p単独からなるバンドがM点の結合エネルギー2eVにあることを、光エネルギー依存性および第一原理計算から示し、そのTi2p吸収端での共鳴がFano共鳴によって説明できることを示した。驚くべきことに、この場合のFanoのq値は負となっている。これは共鳴光電子分光としては、世界で初めての例である。これは原子間相互作用に伴うオージェ崩壊が共鳴光電子放出に寄与しているためと考えている。
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを承知してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html

	<ul style="list-style-type: none">● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

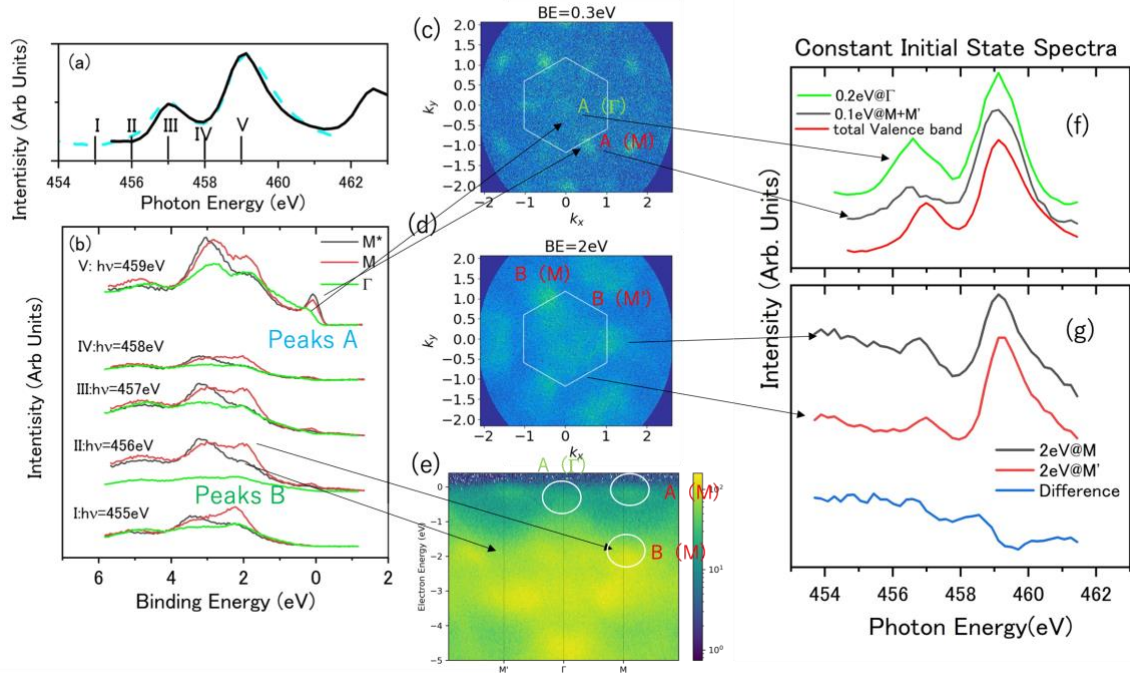
Momentum-Resolved Resonant Photoemission of TiSe₂

S. Tanaka¹, S. Suga¹, K. Ueno², K. Fukutani³ and F. Matsui³

¹*Sanken, Osaka University, Ibaraki 567-0047, Japan.*

²*Graduate School of Science and Engineering Saitama University, Saitama 338-8570, Japan.*

³*UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan.*



Layered material TiSe₂ is one of the Transition-Metal-Dichalcogenide (TMDC), and has extensively studied for decays as a typical system of Charge-Density-Wave (CDW) transition. Although there has been much dispute about what causes CDW transition in TiSe₂, the most widely accepted scenario holds that excitonic condensation is crucial [1]. In this scenario, the exciton is formed by the charge transfer from the Ti3d-derived conduction band at the M-point to the Se4p-derived valence band at the Γ -point. Resonant photoelectron spectroscopy should be used to analyze the origin of the conduction and valence bands in order to gain a thorough knowledge of the process underlying the CDW transition. In this report, we investigate the momentum-resolved resonant photoelectron spectroscopy on TiSe₂ using the “Momentum Microscope” apparatus recently installed at BL6U in UVSOR-III, IMS[2].

Figure (a) shows a XAS spectrum of TiSe₂ at the Ti-L₃ edge. At indicated photon energies as I-V, the ARPES EDC spectra are taken and shown in Fig (b); where the Γ , M and M* points in the k-space are compared. The peaks A near the Fermi level are shown in the photoelectron intensity maps in Figs. (c and e), and the peaks B at the binding energy of 2eV is shown in that in Figs (d and e). While the peaks A intensities are nearly equivalent between M and M*,

the peaks B are drastically different. Constant Initial state spectra (CIS), which is the photoelectron intensity of the specific band as a function of the photon energy, are shown in Figs (f) for peaks A and (g) for peaks B. CIS spectra for peaks A are similar to the Ti2p→Ti3d XAS spectrum taken with the total valence electron emission (BE<5eV) except one strong peak which is red-shifted in the photon energy by 0.6eV at the absorption edge. This may be attributed to the surface/defect sites. The similarity between M and Γ points suggests that the similarity in the origin of the band, i.e., Ti3d component significantly contributes to the valence band at Γ , which is contradictory to the simple picture that valence band is derived only from Se4p. This is confirmed by the DFT calculation that we made (not shown here).

The CIS spectrum of peak B depicts more interesting story about the Fano-resonance due to the interatomic interaction, since the peak B is derived from predominantly from the Se4p orbital.

References:

- [1] S. Chen, “On the nature of charge density of waves, superconductivity and their interplay in 1T-TiSe₂”, Springer Theses, 2019.
- [2] F. Matsui et al. J. Phys. Soc. Jpn. **90**, (2021) 124710.

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-05-09									
報告者	<table border="1"> <tr> <td>氏名 (Name): 三石 郁之</td> <td>部局 (Department) 大学院理学研究科</td> <td>職 (Job Title) 講師</td> </tr> <tr> <td>所属機関 (Institute) 名古屋大学</td> <td>FAX (FAX no.) 052-789-2919</td> <td>E-Mail mitsuisi@u.phys.nagoya-u.ac.jp</td> </tr> <tr> <td>電話 (Phone no.) 052-788-6194</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	氏名 (Name): 三石 郁之	部局 (Department) 大学院理学研究科	職 (Job Title) 講師	所属機関 (Institute) 名古屋大学	FAX (FAX no.) 052-789-2919	E-Mail mitsuisi@u.phys.nagoya-u.ac.jp	電話 (Phone no.) 052-788-6194		
氏名 (Name): 三石 郁之	部局 (Department) 大学院理学研究科	職 (Job Title) 講師								
所属機関 (Institute) 名古屋大学	FAX (FAX no.) 052-789-2919	E-Mail mitsuisi@u.phys.nagoya-u.ac.jp								
電話 (Phone no.) 052-788-6194										
1. 種別	協力研究									
2. 課題番号	23IMS1203									
3. 研究課題名	超薄膜グラフェンを用いた独自の高効率電子収量用液体セルの開発									
4. 所内対応者(敬称略)	田中 清尚									
5. 共同利用研究者(敬称略)	柏倉 一斗: 名古屋大学大学院理学研究科 大学院生 丹羽 由実: 名古屋大学大学院理学研究科 技術補佐員									
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	グラフェン超薄膜を用いた透過率測定を実施し、1, 5 層グラフェンサンプルに対し、紫外線領域を含む 35-500 eV までの透過率データの取得に成功した。結果、系統誤差が最大で +/-5% となるものの、期待通りの非常に高い透過率 >90% (吸収端構造を除く) が両サンプルに対して確認できた。									
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	高効率化を目指した超薄膜グラフェン電子収量用液体セルの開発に向け、本年度は紫外線から X 線帯域の透過率測定を実施した。まず、我々はパターンングが施された石英基板上に転写した 1 (直径 10 μm の自立膜), 5 (直径 100 / 300 μm の自立膜) 層グラフェンサンプルを用意し、BL4B, BL4U の二つのビームラインを駆使し、広帯域透過率取得を目指した。これらのサンプルは機械強度が大きく異なり、開口面積と電子透過率のトレードオフとなりうるため、その比較参考データとして二種類を用意した。BL4B では 5 層グラフェンに対し 5 eV ピッチで 30-250 eV 帯域を測定し、>90% の非常に高い透過率を確認した。系統誤差は主に再現性測定から +/-5% であった。このビームラインでは光子統計の観点から機械強度が大きく大口径サンプルの製作が可能であった 5 層グラフェンのみのサンプルの測定であり、BL4U での 100-250 eV 帯域の測定データとの整合性確認もできている。また BL4U では 1, 5 層の両サンプルでの測定を実施し、測定データは吸収端構造を除き 100-500 eV を 40 eV ピッチとした。なお、FZP によるコリメート光に対する基板表面でのケラレ効果を避けるため、基板は片側テーパ角 30° の構造を有する。結果、吸収端構造を除き >92% の非常に高い透過率を確認している。系統誤差は +/-3% であり、この測定精度の範囲では 1, 5 層間に有意な透過率の差異は見られなかった。また吸収端近傍 (280-300 eV) でも >85% の高い値を示した。ただし、この帯域でも両サンプル間で有意な差は見られず、PMMA の残渣の影響も含め、現在原因解明中である。これらの結果は現在投稿論文としてまとめており (Kashiwakura, Mitsuishi et al., in prep.)、高効率化を目指した大口径サンプル製作の実現に向けたアイデアも現在特許準備中であり、5 月に出願予定である (三石他)。なお、FY2023 はいよいよ試作電子収量用試作サンプルを製作し、グラフェンを搭載し、光電子の検出を目指した実験を進めていく予定である。									
8. その他										
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの下承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 									
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133									

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-27															
報告者	<table border="1"> <tr> <td>氏名 (Name): 皆川 真規</td> <td>部局 (Department)</td> <td>職 (Job Title)</td> </tr> <tr> <td>所属機関 (Institute)</td> <td>工学部</td> <td>助教</td> </tr> <tr> <td>山形大学</td> <td>FAX (FAX no.)</td> <td>E-Mail</td> </tr> <tr> <td>電話 (Phone no.)</td> <td></td> <td>minakawa@yz.yamagata-</td> </tr> <tr> <td>0238263470</td> <td></td> <td>u.ac.jp</td> </tr> </table>	氏名 (Name): 皆川 真規	部局 (Department)	職 (Job Title)	所属機関 (Institute)	工学部	助教	山形大学	FAX (FAX no.)	E-Mail	電話 (Phone no.)		minakawa@yz.yamagata-	0238263470		u.ac.jp
氏名 (Name): 皆川 真規	部局 (Department)	職 (Job Title)														
所属機関 (Institute)	工学部	助教														
山形大学	FAX (FAX no.)	E-Mail														
電話 (Phone no.)		minakawa@yz.yamagata-														
0238263470		u.ac.jp														
1. 種別	協力研究															
2. 課題番号	22IMS1214															
3. 研究課題名	ジスルフィド(S-S)結合の触媒的開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成															
4. 所内対応者(敬称略)	魚住 泰広															
5. 共同利用研究者(敬称略)																
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	ジアリールジスルフィドとアリールチオールを用い、触媒的硫黄-硫黄(S-S)結合の開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成について研究を行なった。様々な触媒反応条件を用いて bis(4-chlorophenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol の反応条件を検討した結果、塩化鉄(II)四水和物(FeCl ₂ ·4H ₂ O)を用いた場合、非対称ジスルフィドが44%収率で生成した。															
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	<p>Bis(4-chlorophenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol を用いた触媒的硫黄-硫黄(S-S)結合の開裂と再構築による非対称ジスルフィドの合成は、触媒検討の結果、触媒として酢酸鉄(II) Fe(OAc)₂ を用いた場合、22%の収率で目的とした非対称ジスルフィド(4-chlorophenyl 4-methylphenyldisulfide)が生成した。同様の反応系において、触媒を用いない場合、この非対称ジスルフィドの生成は4%であった。様々な鉄触媒を検討した結果、非対称ジスルフィドの収率は塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂·4H₂O)を用いた場合、44%収率まで上昇した。</p> <p>この結果を踏まえ、塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂·4H₂O)を触媒とし、様々なジスルフィド類とチオール類を用いた非対称ジスルフィド類の合成を試みた。</p> <p>その結果、塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂·4H₂O)を触媒として用いた触媒反応条件において、bis(4-nitrophenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol から 4-nitrophenyl 4-methylphenyldisulfide を 30%単離収率で得た。同様の触媒反応条件下、bis(4-hydroxyphenyl)disulfide と 4-methylbenzenethiol から 4-[(4-methylphenyl)-dithio]phenol を 21%単離収率、bis(4-methylphenyl)disulfide と 4-methoxy-benzenethiol から 4-methoxyphenyl 4-methylphenyl disulfide を 32%収率で得た。また 2,2'-dipyridyl disulfide と 4-methylbenzenethiol から、2-[(4-methylphenyl)-dithio]pyridine を 32%単離収率、および 2,2'-dipyridyl disulfide と 4-chlorobenzenethiol から 2-[(4-chlorophenyl)-dithio]pyridine を 35%単離収率で得ることができた。</p> <p>同様の触媒反応条件下、bis(4-methylphenyl)disulfide と L-cysteine methyl ester の反応は、13%収率で対応する非対称ジスルフィドを単離することができた。L-cysteine を用いたジスルフィドとの触媒的非対称ジスルフィド合成については特に検討の余地が多いため、今後も検討していきたい。</p>															
8. その他																
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 															
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133															

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-26		
報告者	氏名 (Name): 稲垣 泰一 所属機関 (Institute) 慶應義塾大学 電話 (Phone no.) 0455661710	部局 (Department) 理工学部 FAX (FAX no.) 0455661697	職 (Job Title) 助教 E-Mail inagaki@chem.keio.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1215
3. 研究課題名	高次非線形分光計算による界面水物性の分子論的解析
4. 所内対応者(敬称略)	斉藤 真司
5. 共同利用研究者(敬称略)	近藤 真岬：慶應義塾大学 理工学部 学部学生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	異方的な界面環境における水分子の分子間ダイナミクスを調べる目的のもと、グラフェン基板上的薄膜水および水滴を対象として分子動力学シミュレーションに基づくラマン分光計算を行いました。特に、界面水とバルク水のラマンスペクトルを比較することにより、異方的環境が分子間振動運動および緩和ダイナミクスに与える影響を調べました。併せて、ラマン分光に対する水滴（有限系）の構造ゆらぎの効果についても解析しました。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>本研究では、分子動力学シミュレーションに基づいて計算された低波数ラマン分光スペクトルから、グラフェン上の水（薄膜水および水滴）の分子間振動・緩和ダイナミクスを調べました。計算された界面系の分子間振動に関するラマンスペクトルはバルク系のスペクトルに比べて、900 cm⁻¹のライブラーションピークが弱くなる一方、250 cm⁻¹の分子間水素結合伸縮のピークは強くなることがわかりました。詳細な解析の結果、これらの強度の変化は、界面環境にいる水分子が低い水素結合配位数を持つために、その配向変化の運動が緩くなった結果であることが明らかとなりました。ライブラーションに関連する600-800 cm⁻¹においても強度の増加が見られましたが、こちらは、異方的な界面環境による分子運動の変化ではなく、界面で配向秩序化された分子が大きな分極率の揺らぎを持つためであると解釈されました。</p> <p>また、緩和ダイナミクスにおいても界面水とバルク水において違いが見られました。特に、遅い集団分極率緩和が水滴において見られました。この遅延は、水滴構造の大域的な揺らぎによって起こる、誘起分極率の異なる分子間の間の相関に起因していることが明らかとなりました。この分子論的描像は、大域的な構造揺らぎを有する有限系、かつ誘起分極率が顕著な寄与を示すラマン分光で見られる特徴であると考えられます。</p> <p>さらに、薄膜水と水滴のラマンスペクトルの方向異方性を解析しました。上述した900 cm⁻¹のライブラーションのピークの方向異方性は小さいのに対して、250 cm⁻¹と600-800 cm⁻¹のピークには明確な方向異方性が見られました。つまり、250 cm⁻¹のピークの増加はグラフェン面に対して平行な成分に起因する一方、600-800 cm⁻¹のピーク変化は垂直成分によって生じていることがわかりました。詳細な解析の結果、これらの異方性は界面において配向秩序化された水分子によって形成される二次元水素結合ネットワークによるものだと示されました。また、集団分極率緩和においても方向異方性は見られ、その緩和時間の違いは水滴の濡れ性に関連していることが示唆されました。</p> <p>以上のように、本研究は界面水の分子間振動・緩和ダイナミクス、特にその異方性と有限効果、を明らかにし、それが低波数ラマン分光によって解析可能であることを示しました。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

	mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
--	---

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-07		
報告者	氏名 (Name): 中村 和裕 所属機関 (Institute) 群馬大学 電話 (Phone no.) 0272208943	部局 (Department) 大学院保健学研究科 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail knakamur@gunma-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1216
3. 研究課題名	ポリグルタミン病原因遺伝子のリピート関連性非ATG依存性翻訳産物へのレーザー照射後の凝集解離の分子シミュレーション
4. 所内対応者(敬称略)	奥村久士
5. 共同利用研究者(敬称略)	中村 和裕：群馬大学大学院保健学研究科 教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	ポリグルタミン病関連のポリアラニン凝集体解離には他凝集体に対する効果的なレーザーのパルス数を上回るパルスの照射が必要なこと、水分子の存在が再凝集阻止に必要なことをスーパーコンピューターによる分子シミュレーションを駆使して見出した。また、実験結果でもポリアラニン解離が見られた。また、ポリロイシン凝集体に対してレーザーを照射したところ、凝集が解離した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>ポリグルタミン病は運動障害等を示し、根治療法が未だ存在しない神経変性疾患である。原因タンパク内のグルタミンの反復回数が増えることにより、原因タンパクが神経細胞内で凝集し、細胞に対して毒性を発揮し、神経機能異常、神経細胞死を引き起こす。したがって、何らかの方法で凝集を解離することは理論上ポリグルタミン病の治療に結びつく。我々は過去にポリグルタミン凝集体に対して、赤外自由電子レーザーを照射した結果、凝集が解離したという知見を得た。つまり、赤外自由電子レーザーはポリグルタミン病の治療法開発に結びつく可能性のある手法であるが、以下の理由からポリグルタミン凝集体のみを標的とする治療法は十分ではない可能性がある。</p> <p>一般的に遺伝子内に長い繰り返し配列が存在するとき、開始コドンを見逃して翻訳が開始されることがあり、それをrepeat-associated non-ATG翻訳（RAN翻訳）という。RAN翻訳がポリグルタミン病に属する複数の疾患の原因遺伝子に起こりうることで近年報告された。RAN翻訳がポリグルタミン病の原因遺伝子で見られた場合、グルタミン以外のアミノ酸である、ポリロイシン、ポリアラニン、ポリセリン、ポリシステインの反復配列も産生される。実際にハンチントン病の剖検脳において、ポリロイシン、ポリアラニン、ポリセリン、ポリシステインというRAN産物凝集体の存在が確認された。つまり、治療戦略を考えた時、ポリグルタミン凝集体のみを標的とするのでは不十分で、RAN産物凝集体解離も行う必要がある可能性がある。したがって、RAN産物凝集体に対する赤外自由電子レーザーによる解離効果を実験と計算により調べることを目的とした。RAN産物の中でアラニン凝集体に関しては、計算結果の一部を昨年の報告書で報告した。スーパーコンピューターによる分子シミュレーションの結果、6ミクロンの波長のレーザーが凝集体を破壊し、モノマーが産生された。今年度の計算結果として、ポリアラニン解離には他凝集体に対する効果的なレーザーのパルス数を上回るパルスの照射が必要なこと、水分子の存在が再凝集阻止に必要なことを見出した。また、実験結果を追加した。13個のアラニンが連続した配列を持つペプチドを37度でインキュベーションして水存在下で凝集させ、それに6ミクロンの波長のレーザーを照射したところ、解離が見られることがわかった。つまり、計算、実験両方でポリアラニン解離が見られた。</p> <p>また、他のRAN産物として、ポリロイシン凝集体に対するレーザー照射の効果を実験的に調べた。13個のロイシンが連続した配列を持つペプチドは水に入れてだけで強く凝集する。それに対してレーザーを照射したところ、凝集が解離した。ポリロイシン凝集体は培養細胞およびマウス脳に対して毒性を持つが、照射後のポリロイシンでは毒性が軽減した。</p> <p>次年度はポリロイシン凝集体に対するレーザー照射の効果分子シミュレーションで調べる予定である。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの下承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー

	<p>ジより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</p> <ul style="list-style-type: none">● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	<p>自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133</p>

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-25		
報告者	氏名 (Name): 鈴木 達哉 所属機関 (Institute) 青森大学 電話 (Phone no.) 017-738-2001 (内線5419)	部局 (Department) 薬学部 FAX (FAX no.) 017-738-0143	職 (Job Title) 助教 E-Mail t.suzuki@aomori-u.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1217		
3. 研究課題名	シュタウディングライゲーション法を用いたN結合型糖鎖構造構築反応の開発		
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 晃一		
5. 共同利用研究者(敬称略)			
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	<p>生体高分子である糖タンパク質は構造中に糖鎖とタンパク質の間がアミド結合で連結されたN結合型糖鎖構造を持ち、非常に重要な生理活性化合物群である。しかしながら、天然からは微量しか得られず、高純度で単離することは困難であることから、単一かつ大量に供給可能な有機化学的手法による合成研究が古くから行われてきている。本研究ではシュタウディングライゲーション法によるN結合型糖鎖構造構築法の開発を行った。</p>		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>糖鎖とタンパク質の間がアミド結合で連結されたN結合型糖鎖の合成には糖アジド体を前駆体として用いる方法が、いくつかの研究グループによって報告が行われているが、中間体として発生する糖アミノ体の加水分解に対する不安定性の問題から、必ずしも合成収率が高いわけでない。我々はこれまでに1ポット合成による効率的な糖アジドを糖アミドに変換するライゲーション反応を開発してきているが、その詳細なメカニズムは未解明な部分があった。これまでに加藤晃一教授のグループとの共同研究において、取り扱いが比較的容易と考えられた非天然型のモデル化合物であるグルコース1位アジド体をモデル基質とした糖アミド結合形成反応の開発を行ってきており、反応条件の確立と反応メカニズムの理解において、一定程度の達成を行うことができた。本年度の協力研究においては、天然型のN結合型糖鎖として糖アミノ酸、糖ペプチドを構築することを指向し、Nアセチルグルコサミン1位アジド体を反応基質とした反応の開発を行った。</p> <p>これまでのグルコース1位アジド体に対する1ポットライゲーション反応の検討で得られた条件をもとに、Nアセチルグルコサミン1位アジド体基質に対して反応を行ったところ、目的とするβアノマー体を収率約60%で得ることができた。しかしながら反応中間体のホスファゼンが直接アシル化された副生成物が6~20%ほど副生することが分かった。この副生成物は反応液中において溶解性が低く、一部が析出し反応の進行を妨げていることが分かったため、希釈条件・反応温度を検討した。その結果、希釈および加熱条件において、副生成物の生成は抑制されるようになり、目的物を収率約70%で得られるようになった。しかしながら、希釈・加熱条件は反応中間体である糖アミンの加水分解も促進してしまい、加水分解された化合物が10~20%程の収率で生成するようになった。現在までに反応条件の最適化は未達成であるが、Nアセチルグルコサミン基質の保護様式の検討、試薬等量の検討を行うことにより反応条件の最適化、収率の向上が見込まれるものと考えている。</p>		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの下承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-02-04		
報告者	氏名 (Name): 菅 滋正 所属機関 (Institute) 大阪大学 電話 (Phone no.) 0668798535	部局 (Department) 産業科学研究所 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 名誉教授 招へい教授 E-Mail ssmsuga@gmail.com

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1218
3. 研究課題名	BL6UのMomentum Microscopeでのスピン物性科学の展開
4. 所内対応者(敬称略)	松井文彦
5. 共同利用研究者(敬称略)	小林宇宏：大阪大学大学院研究科 大学院生 岩本恵美：大阪大学大学院研究科 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	UVSORのBL6Uに導入した光電子運動量顕微鏡(2D-PMM:Momentum Microscope)の操作性の向上と実用実験を行う事、さらなる性能向上を行うために静電半球型電子エネルギー分析器を1台から2台に増やした装置へのupgrade、さらに試料面内スピン測定をも可能とする完全測定装置のためのスピン検出器の開発を目標としての協力研究を続けてきた。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>COVID-19のためにupgradeが多少遅れてはいるが、2022年度内には2次元スピン検出器の試験機を作り2023年度前半にはスピン検出を可能にする予定である。その後スピン検出機能の向上と実際に興味ある物質のスピン計測を開始し最速での世界最先端の測定を可能にする予定である。</p> <p>その前に得られた成果をまとめると、1台の静電半球型電子エネルギー分析器(HDA)で 1)Contrat Inversion of Photoelectron Spectro-Microscopy Image, JJAP(2020). 2)Valence Band Dispersion Embedded in Resonant Auger Electrons, JPSJ(2021). 3)Dark-field Imaging & Momentum-resolved Photoelectron Micro-spectroscopy of Graphite Armchair Edge Facet, JPSJ(2022). これらimpactの大きな3編の共著論文を発表済みである。また現在更に投稿準備中の論文が 4)Chirality charge density waves and complex phase transitions of 1T-TaS2 revealed by photoelectron momentum microscopy (PMM)と 5)Temperature-dependent electronic structure of a quasi-two dimensional conductor Mo4O11. 年度内か2023年夏までにはこれら世界的な関心を集めている物質についての決定的な論文発表は確実である。そこで現在は2台のHDAとそのスピン計測ブランチの整備と並行して、自己製作のAu/Ir単結晶2次元スピン同時検出器の開発を進めている所である。スピンプラッチ整備についてはメーカーからの技術者の長期訪問が可能になり次第、共同作業でそのknowhowを松井、菅、萩原の3名で蓄積したい。またスピン検出器については特殊ホルダーの設計図を菅が書き終えたところであり打ち合わせを近日中に行い即、試作を開始する予定である。メーカーサイドがスピン検出器については完全knowhowは残念ながら持ち合わせていないので、UVSOR側の3名がアイデアを出し合い、場合によってはIr結晶製作者と共に特許申請も考えながらの開発作業を強力に推進したい。試作品作製は3月末までに終えたいが、若干遅れる可能性もないとは言い切れない。試作品が出来た後は、そのスピン検出効率の定量的評価を国際共同研究をこれまで度々行って来たドイツの研究室に菅と若手研究者とが出向いて行う。</p>
8. その他	2023年4月以降はできるだけ早い時期に試作したスピン検出器約10個をドイツの共同研究室に持参してそれらの最高性能を評価しbestな製作条件を抑えたい。その後はUVSORでupgradeされスピンプラッチも整備された装置に取り付け、連続滞在してまずはtopological絶縁体のスピン検出完全実験開始に集中する。これらのために各種競争的研究資金への多数の応募を行っているが、それらが後期高齢研究者には予算は出さないとの方針で不採択の場合、あるいは採択が遅れる場合には、世界最先端の好機を生かすために協力研究費でのカバーを行っていただきたいとの思いが強い。
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。

担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
-----	--

Progress of Photoelectron Momentum Microscopy for Revealing Complex and Detailed Electronic Structures of Materials

S. Suga^{1,2} and F. Matsui^{3,4}

¹SANKEN, Osaka University, Osaka, 567-0047, Japan

²PGI-6, Jülich Research Center, Germany

³UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

⁴School of Physical Sciences, The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Okazaki 444-8585, Japan

The photoelectron momentum microscope (often abbreviated as 2D-PMM) is installed already in 2020 at BL6U of UVSOR in the form of single hemispherical deflection electron energy analyzer (HDA) behind the PEEM type objective lens, which can easily be switched between the real space to the momentum space detection mode. $E_B(x,y)$ or $E_B(k_x,k_y)$ constant energy contour (CEC) can be simultaneously detected by a 2D detector behind the focusing lens optics installed after the exit of the HDA[1]. The detection efficiency of the $E_B(k_x,k_y)$ is very high in comparison with the conventional HDA detection due to the simultaneously covered wide acceptance angle owing to the use of PEEM, where the sample rotation is not necessary for $E_B(k_x,k_y)$ detection and excitation light focusing is not necessary to probe micro-nano regions. Then very reliable gigantic data set is obtained by this instrument in rather short measuring time [2–4]. Temperature down to 10 K can be measured.

Since the best quality sample surface region down to $\sim 10 \mu\text{m}$ can be selected by the proper sized field aperture in the objective lens, high quality and reproducible data can be obtained by this instrument. The beam focusing is not necessary in this system by using the PEEM and several tens of nm resolution can be realized without noticeable radiation damage.

Detailed behaviors of CECs of graphite are shown in Fig.1 [3]. Resolutions are $\Delta E \sim 40\text{meV}$ and $\Delta k \sim 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Band dispersions along any k_x - k_y direction can be immediately derived from the big data.

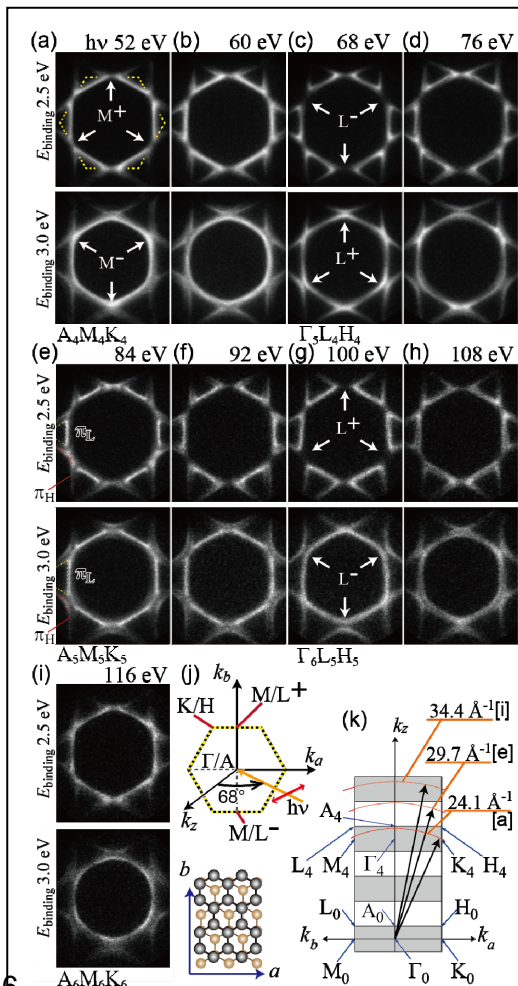
Since 2022 upgrading is progressing. In addition to 68° incidence of light from the surface normal direction, 0° incidence is soon available. HDA is upgraded to 2 HDAs to realize this configuration. 2D spin filter will be installed within a few months to realize the multichannel figure of merit $\text{FoM} \sim 10^2$. Then the spin detection efficiency becomes 10^4 times higher than the single channel spin detection and 10^2 times higher than using the W 2D spin filter.

Various additional upgrading of the SP-2D-PMM system in UVSOR will be made in the next few years, producing the world best heavy data on micro-nano regions of exotic and/or functional materials supporting the new device development.

References

- [1] S. Suga, A. Sekiyama, C. Tusche, Photoelectron Spectroscopy, Springer, Springer Series of Surface Science **72** (2021) 1–503.
- [2] F. Matsui, S. Makita, H. Matsuda, T. Yano, E. Nakamura, K. Tanaka, S. Suga, and S. Kera, Jpn. J. Appl. Phys. **59** (2020) 067001.
- [3] F. Matsui and S. Suga, Phys. Rev. B **105** (2022) 235126.
- [4] F. Matsui, Y. Okano, H. Matsuda, T. Yano, E. Nakamura, S. Kera, and S. Suga, J. Phys. Soc. Jpn. **91** (2022) 094703.

Fig.1. CECs of reproduced from well as band directions can be data.



分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-05-02		
報告者	氏名 (Name): 生方 宏樹 所属機関 (Institute) 京都大学 電話 (Phone no.) 075-383-2513	部局 (Department) 大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 大学院生 E-Mail ubukata.hiroki.38m@st.kyoto-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1219
3. 研究課題名	六方晶格子を持つ水素化合物ハライドBa ₂ H ₃ X (X = Cl, Br, I) のヒドリド導電特性
4. 所内対応者(敬称略)	小林 玄器
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要(200字程度以内)	これまでの分子研小林グループとの共同研究で見出してきたヒドリドイオン伝導体Ba ₂ H ₃ X (X = Cl, Br, I) を起点に、従来と異なる高圧合成法によって得られたBa ₂ H ₃ Cl (Ba ₂ H ₃ Cl-HP) のイオン伝導特性について研究を行った。Ba ₂ H ₃ Cl-HPは、同じ組成の常圧合成試料と異なり、360度付近にイオン伝導度の可逆的なジャンプ挙動を示すことを見出した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	ヒドリド (H ⁻) イオン伝導体は、水素の高速拡散が期待されることから、近年激しい開発競争が行われている。しかしながら、他のイオン伝導体に比べて、ヒドリドイオン伝導性を示す水素化合物や酸水素化合物の数が圧倒的に少なく、構造とイオン伝導性の関連性についての議論は乏しい。本研究課題では、これまでの共同研究で発見したヒドリドイオン伝導体Ba ₂ H ₃ X (X = Cl, Br, I) の派生物質についてイオン伝導特性の評価を行った。具体的には、従来の常圧合成法とは異なる高圧合成法によって合成したBa ₂ H ₃ Cl (Ba ₂ H ₃ Cl-HP) のイオン伝導特性評価を行った。京都大学陰山研究室において高温高圧下で合成したBa ₂ H ₃ Clを、分子科学研究所小林グループ所有のインピーダンスアナライザ (Bio-Logic VSP-300またはBio-Logic MTZ-35) を用いて、交流インピーダンス測定を行った。従来の常圧合成法により得られたBa ₂ H ₃ Cl (Ba ₂ H ₃ Cl-AP) が室温から400度までの広範な温度域でほぼ直線的なアレニウスプロットを示す一方で、Ba ₂ H ₃ Cl-HPのイオン伝導度は360度付近に相転移のようなものを示す不連続な温度依存性を示すことが分かった。まず、360度より低温領域では、Ba ₂ H ₃ Cl-APの1000分の1程度のイオン伝導度しか示さないものの、360度付近で急激な伝導度の上昇を示し、Ba ₂ H ₃ Cl-APに匹敵する優れたイオン伝導性を示した。興味深いことに、このイオン伝導度のジャンプは温度変化に対して可逆的であることから、水素の脱離など何らかの不可逆な欠陥生成に起因する伝導度の変化ではないこと可能性が高い。現在までに、温度変化in situ XRD測定や、温度変化in situ中性子回折測定、DSC測定を行ったが、360°C付近で生じるイオン伝導度のジャンプに伴う (構造) 相転移は観測されていない。また、360度以下の温度に於いて、Ba ₂ H ₃ Cl-HPとBa ₂ H ₃ Cl-APの構造はXRDで観測された平均構造の範囲ではほとんど差が見えていないため、X線PDF解析やNMR測定を行ったが、有意な差が検出されていない。現状、Ba ₂ H ₃ Cl-HPにおけるイオン伝導度ジャンプの起源やBa ₂ H ₃ Cl-HPとBa ₂ H ₃ Cl-APの構造的な差は明確ではないが、これまでに得られたデータをまとめて論文執筆中である。我々の調べた限り、構造相転移を伴わずに約1000倍ものイオン伝導度の変化を示す現象は極めて珍しいため、ヒドリドイオン伝導体のみならずイオン伝導体全般にインパクトを与える結果になるかもしれない。
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの手承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書 (公開用)」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

	mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
--	---

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出日	2023-02-04
-----	------------

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

報告者	氏名 (Name): 岸根 順一郎 所属機関 (Institute): 放送大学 電話 (Phone no.): 09034123633	部局 (Department): 教養学部 FAX (FAX no.):	職 (Job Title): 教授 E-Mail: kishine@ouj.ac.jp
-----	--	---	--

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1220
3. 研究課題名	Chirality-induced spin selectivityの基礎理論研究
4. 所内対応者(敬称略)	山本 浩史
5. 共同利用研究者(敬称略)	・楠瀬 博明：明治大学 教授 ・加藤 彰人：放送大学 学振PD ・大岩 陸人：明治大学理工学研究科 大学院生 ・開田 亮佑：東京大学理学研究科 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字以内)	キラル物質の物性研究を進めてきた岸根と、固体中の軌道・スピンの協奏を多極子の観点で解明してきた楠瀬が理論チームを組み、その知見を山本グループで進行中の実験研究と結合させることに成功した。本研究では、アイデアを煮詰めるために分子科学研究所に対面で集まり、研究討論を行った。すでに確立している共同研究体制をもとに、分子研での対面議論を通してより効率的・生産的な共同研究を実現できた。
7. 得られた研究成果(1200字以内)	固体物理学では、対称性の破れは秩序変数の出現に関連することが知られている。しかしパリティあるいは鏡映対称性の破れの結果である分子や結晶のキラリティーに対する秩序変数は、その発見以来知られていなかった。我々は今回の研究を通じ、キラリティーの秩序変数が電氣的なトロイダル単極子によって定義できることを見出した。この定義により、2種類のエナンチオマーを区別できる外場は物理的な場のみで議論できるようになる。また、秩序変数のダイナミクスや揺らぎを議論することでCISS (Chirality Induced Spin Selectivity) と呼ばれるスピントラッキング効果について有益な知見を得ることができた。さらに、強磁性表面におけるエナンチオ選択効果（キラル分離）を説明するために時間反転異方性双極子量の出現を議論した。これらの成果は下記論文として出版した。 Jun-ichiro Kishine, Hiroaki Kusunose, Hiroshi M. Yamamoto, On the Definition of Chirality and Enantioselective Fields, Isr. J. Chem.2022,62, e2022000 First published: 05 October 2022 https://doi.org/10.1002/ijch.202200049
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-07															
報告者	<table border="1"> <tr> <td>氏名 (Name): 服部 陽平</td> <td>部局 (Department)</td> <td>職 (Job Title)</td> </tr> <tr> <td>所属機関 (Institute)</td> <td>先端理工学部</td> <td>助教</td> </tr> <tr> <td>龍谷大学</td> <td>FAX (FAX no.)</td> <td>E-Mail</td> </tr> <tr> <td>電話 (Phone no.)</td> <td></td> <td>hattori@rins.ryukoku.ac.jp</td> </tr> <tr> <td>077-543-7599</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	氏名 (Name): 服部 陽平	部局 (Department)	職 (Job Title)	所属機関 (Institute)	先端理工学部	助教	龍谷大学	FAX (FAX no.)	E-Mail	電話 (Phone no.)		hattori@rins.ryukoku.ac.jp	077-543-7599		
氏名 (Name): 服部 陽平	部局 (Department)	職 (Job Title)														
所属機関 (Institute)	先端理工学部	助教														
龍谷大学	FAX (FAX no.)	E-Mail														
電話 (Phone no.)		hattori@rins.ryukoku.ac.jp														
077-543-7599																
1. 種別	協力研究															
2. 課題番号	22IMS1222															
3. 研究課題名	PyBTM及びF2PyBTM安定発光性ラジカルのパラ置換体の開発															
4. 所内対応者(敬称略)	草本 哲郎															
5. 共同利用研究者(敬称略)																
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	安定発光性ラジカルは高効率の有機EL発光をはじめとする二重項状態由来の特異な発光特性が期待される有望な発光材料である。申請者は、PyBTM及びF2PyBTMのラジカル中心に対してメタ位やパラ位の塩素をアリール基に置換したラジカルを合成し、発光効率を改善できることを示した。それらの安定発光性ラジカルの光物性の評価の一部を分子科学研究所で行った。															
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>具体的に得られた成果は、2つの論文</p> <p>“Enhancement of fluorescence and photostability of luminescent radicals by quadruple addition of phenyl groups” S. Mattiello, Y. Hattori, R. Kitajima, R. Matsuoka, T. Kusamoto, K. Uchida, L. Beverina, J. Mater. Chem. C 2022, 10, 15028 – 15034.</p> <p>“The simplest structure of a stable radical showing high fluorescence efficiency in solution: benzene donors with triarylmethyl radicals” Y. Hattori, R. Kitajima, W. Ota, R. Matsuoka, T. Kusamoto, T. Sato, K. Uchida, Chem. Sci. 2022, 13, 13418 – 13425.</p> <p>に記載した。</p> <p>これらの論文のデータのうち、蛍光寿命に関するデータは全て分子科学研究所共同利用研究で得られたものである。2つ目の論文のMes2F2PyBTMではジクロロメタンやクロロホルム中で、特に長い蛍光寿命が得られた。</p> <p>また、光安定性に関する評価も分子科学研究所で行った。</p> <p>1つ目の論文のPh4F2PyBTMや(MeOPh)4F2PyBTMで観測された従来のものより高い光安定性は、分子科学研究所での測定でわかったものである。</p>															
8. その他																
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 															
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133															

「イリジウム単結晶薄膜上に化学気相成長したグラフェン膜の評価」

22IMS1223

青山学院大学 理工学部 電気電子工学科 黄 晋二

化学気相成長 (CVD) 法で成長させたグラフェンは、高い品質を有する点と転写が可能である点から産業応用に適した材料である。前年度までに光電子運動量顕微鏡 (PMM) を用いた価電子帯光電子分光測定 (VB-PES) により低圧 CVD 法を用いてエピタキシャル Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001)基板に成長させることで作製した Gr/Ir(111)試料の成長条件と単結晶性やドメイン方向、グラフェン基板間の電子的相互作用などの物性との関連の調査を行った^[1]。本年度は Gr/Ir(111)試料に対するより包括的な評価を行うために光電子顕微測定 (PEEM) に着目した。PEEM はきわめて高い分解能を持つ試料表面の観察方法の一つであり、PMM においては VB-PES と組み合わせることで試料の任意の範囲を選択した局所的な VB-PES を行うことができる。本研究では Gr/Ir(111)試料に対し PEEM 測定を行うことで、試料の単結晶性や試料表面の均一性の評価を行った。

低圧 CVD 法を用いて Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001)基板上に CVD グラフェンを成長させた。成長条件は、成長温度を 1000°C、成長時間を 60 min、H₂ と CH₄ のガス流量比を 100 : 2 とし、Gr/Ir(111)試料を作製した。作製した Gr/Ir(111)試料に対し、ラマン分光測定を行ったところグラフェン特有のラマンピークである 2D ピーク (2703 cm⁻¹) と G ピーク (1601 cm⁻¹) を観測した。また原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた表面観察を行ったところ、グラフェンと Ir 基板の熱膨張係数の差によって形成されるリンクルが Ir 基板のステップテラスを越えて観測されたことから、グラフェンの連続膜が成長したことが明らかになった。本試料に対し、分子科学研究所・UVSORIII・BL6U に設置されている PMM を用いた VB-PES と PEEM を行った。

図 1(a)に VB-PES によって得られたフェルミ準位における 2D バンド分散の等エネルギー断面図を示す。ドメインの回転の無いグラフェンの K 点における六回対称のパターン (R0 グラフェン) が得られたが、前年度に測定を行った試料 (成長時のガス流量比 H₂ : CH₄ = 100 : 10) (図 1(b))のパターンと比較し、ぼやけたパターンであることから、単結晶性が低いことが示唆される。同じく R0 グラフェンであるガス流量比 H₂ : CH₄ = 100 : 10 の試料では、ラマンスペクトルにおける G ピークシフトは 1606 cm⁻¹であり、30° 回転したドメインを含む試料であるガス流量比 H₂ : CH₄ = 200 : 10 の試料 (図 1(c))では、G ピークシフトは 1612 cm⁻¹であり、より高波長側にシフトしている。G ピークシフトはグラフェンの電荷移動量が

反映されることが知られており^[2]、今後測定試料数を増やしグラフェンのドメイン方向と G ピークシフトとの相関を明らかにすることで、G ピークシフトからグラフェンの品質評価を行うことが可能であると考えられる。

図 2 に PEEM 測定の結果を示す。(a)は $h\nu = 80 \text{ eV}$ 、 $E_{\text{bin}} = 2.0 \sim 3.5 \text{ eV}$ の光電子を積算した像である。この条件はグラフェン M 点鞍点の電子状態が反映された PEEM 像であり、直線的な模様が観測された。明るい範囲を選択して局所的な VB-PES を行うと、図 2(c)に示すグラフェンの M 点をつないだ π バンドの六回形のパターンが得られた。図 2(b)は $h\nu = 100 \text{ eV}$ 、 $E_{\text{bin}} = 0 \sim 0.2 \text{ eV}$ といったフェルミ準位付近の光電子を積算している。この条件は Ir の状態密度が支配的な条件で得た PEEM 像であり、(a)と比較してコントラストが反転した像が得られた。(b)における明るい範囲を選択して局所的に VB-PES 測定を行うと、図 2(d)に示すように Ir のパターンのみが得られ、グラフェンのパターンは観測されなかったことから、グラフェンが存在せず Ir 基板が露出していると考えられる。単結晶性が低い試料に対し行った元素選択的な PEEM 観察により、グラフェンが成長した範囲と基板が露出している範囲が存在することが明らかになった。

以上、本研究を通して、PMM を用いた領域や元素の選択を行った PEEM 測定を行うことで、ラマン分光測定や AFM 観察などの従来の測定方法では補足できなかった Gr/Ir(111) 試料表面の不均一性を観測することに成功した。実応用試料に対する PMM を用いた元素選択的な測定は極めて有力であり、より品質の高い試料に対してこれらの測定を用いて評価を行うことで Gr/Ir(111)試料の詳細な物性評価が可能である。

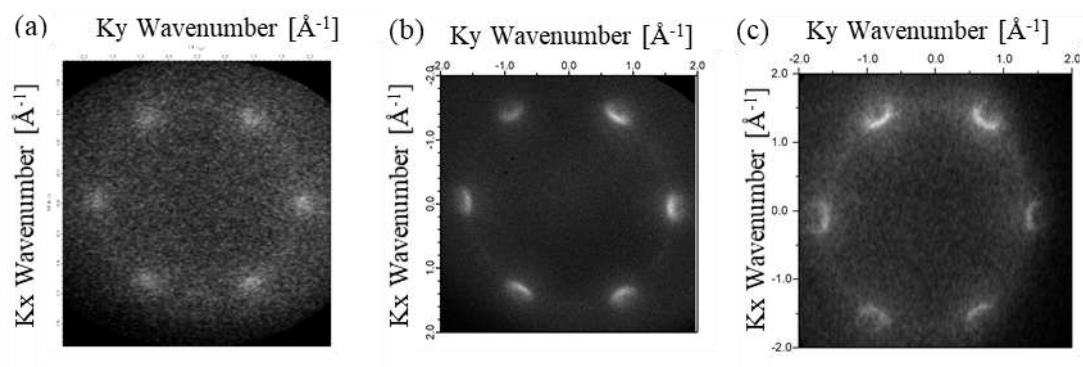


図 1 フェルミ準位における 2D バンド分散の等エネルギー断面図

(a) $\text{H}_2: \text{CH}_4 = 100: 2$ (b) $\text{H}_2: \text{CH}_4 = 100: 10$ (前年度測定) (c) $\text{H}_2: \text{CH}_4 = 200: 10$ (前年度測定)

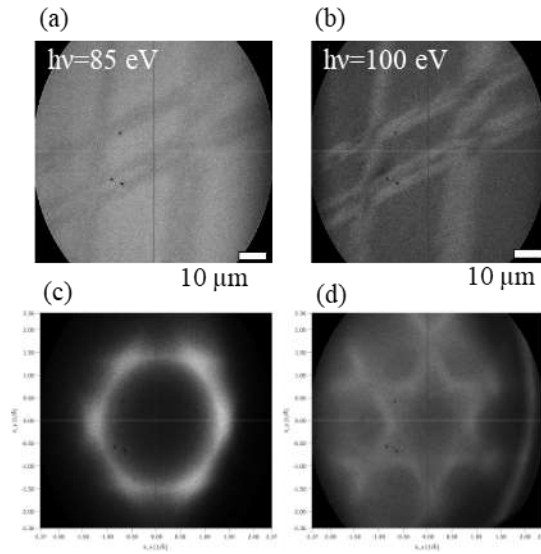


図 2 PEEM 測定結果

(a)、(b) Gr/Ir(111)試料の PEEM 像 (c)、(d) 2D バンド分散等エネルギー断面図

参考文献：

[1] E. Hashimoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, SD1015 (2022).

[2] J. Yan *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2017).

本協力研究に関連する成果リスト：

[1] Eri Hashimoto, Yuki Onuma, Fumihiko Matsui and Shinji Koh,

“Imaging single-crystal domains of CVD graphene on Ir(111)/ α -Al₂O₃ (0001) by photoelectron momentum microscopy,”

14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '22 (ALC'22), 19P-03 (poster presentation), Okinawa, Japan, Oct. 19th (2022).

[2] 橋本 恵里、大沼佑貴、松井 文彦、黄 晋二

「光電子運動量顕微鏡を用いたIr(111)/ α -Al₂O₃(0001)上CVDグラフェンの価電子帯分散マッピング」UVSORシンポジウム2022、分子科学研究所、P25 (2022) (ポスター発表)

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-05-11		
報告者	氏名 (Name): 沼田 宗典 所属機関 (Institute) 京都府立大学 電話 (Phone no.) 0757035132	部局 (Department) 大学院生命環境科学研究科 FAX (FAX no.) 0757035132	職 (Job Title) 准教授 E-Mail numata@kpu.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1224
3. 研究課題名	分子動力学計算を用いた準安定な超分子構造体のダイナミクス解析
4. 所内対応者(敬称略)	斉藤 真司 (理論分子科学第一研究部門)
5. 共同利用研究者(敬称略)	沼田 宗典：京都府立大学大学院 准教授 神崎 千沙子：京都府立大学大学院 大学院生 乃村 翔太：京都府立大学大学院 大学院生 前田 貴登：京都府立大学 生命環境学部 学部生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	マイクロフロー空間内で創製される特殊な超分子構造をターゲットとした分子動力学 (MD) 計算に取り組んだ。特に、水溶性ポルフィリンの一次元集積化によって形成される準安定な超分子ナノファイバーが示す動的な構造変化と階層性のメカニズムをMD計算を通して解明することに挑戦した。また、MD計算に関する基礎的な知識や計算手法に関するノウハウを斉藤先生のグループから申請者のグループに移植・構築することができた。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>本申請課題では、実験的な構造解析が困難となっているマイクロフロー空間流出直後の準安定構造をターゲットとして、その動的な構造変化のメカニズムを詳細に解明することに挑戦した。当研究室の先行研究における知見として、水溶性ポルフィリンである[5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)]porphyrin (TPPS)が、マイクロフロー空間において準安定な超分子ナノファイバーを形成することを見出している。分光測定の結果、このナノファイバーはTPPS分子とプロトン化したTPPS分子の共集合体になっていることが示唆されている。本課題では、この知見に基づき、まず5つのTPPS分子と5つのプロトン化したTPPS分子の混合状態についてMD計算を実施した。その結果、期待した通り5つのTPPS分子と5つのプロトン化したTPPS分子が1つのナノファイバーの中にランダムに配列したランダム共集合体が得られることがわかった。また、TPPS分子とプロトン化したTPPS分子の混合割合を5：5から4：6、3：7へと変化させた計算も同様にして実施した。その結果、プロトン化したTPPS分子の割合が増加するに伴い、J集合体の割合がナノファイバーの中で増加する傾向が認められた。これらMD計算から得られた結果は、これまで当グループにおいて得られているUV-Vis, IRスペクトル測定などの分光スペクトルデータや顕微鏡観察の結果とよく一致した。以上の結果より、これまで分光学的な実験的では予測することが困難であった、2種類のTPPS誘導体からなるランダム共集合体の存在を強固にサポートすることができた。さらにその詳細な内部構造 (会合様式) までMD計算を用いて解明することができた。</p> <p>本課題の遂行に際して、申請者のグループではそもそもMD計算を実施するための基本的な知識が不足している状態であった。本協力研究の支援の下、申請者のグループメンバー (3名) が斉藤教授の研究室を訪問し、MD計算に必要なソフトウェアのインストールから、パラメータの設定まで丁寧にご指導いただいた。これにより当グループにおいて、簡単なMD計算が独自に実施できるようになり、当初期待した通り一連の計算の作業を斉藤グループと申請者のグループメンバーである程度分担して実施できるようになった。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書 (公開用)」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。

担当係

自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

mail: r7133@orion.ac.jp

TEL:0564-55-7133

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-30		
報告者	氏名 (Name): 宮田 潔志 所属機関 (Institute) 九州大学 電話 (Phone no.) 0928024164	部局 (Department) 大学院理学研究院 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 助教 E-Mail spectrochemistry@gmail.com

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1225
3. 研究課題名	光機能性分子材料の電子と振動の自由度が協奏する光化学初期過程の測定
4. 所内対応者(敬称略)	倉持 光
5. 共同利用研究者(敬称略)	<ul style="list-style-type: none"> ・宮田 潔志：九州大学大学院理学研究院化学部門 准教授 ・西郷 将生：九州大学大学院理学研究院化学部門 大学院生 ・笠 僚宏：九州大学大学院理学研究院化学部門 大学院生 ・江原 巧：九州大学大学院理学研究院化学部門 大学院生 ・木村 周慈：九州大学大学院理学研究院化学部門 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	九州大学・恩田研究室で申請者(宮田)が中心となって研究を進めており予備的なデータが得られている光機能性材料について、極短パルス光を用いた過渡吸収測定によりコヒーレントフォノン信号の計測を行った。最低励起一重項状態と最低励起三重項状態のエネルギー差が小さくなるように設計されたドナー-アクセプター連結分子、室温でりん光を生じるチエニルジケトン誘導体、構造ダイナミクスが発光特性を制御している金属錯体の測定に成功した。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>特に室温でりん光を生じるチエニルジケトン誘導体、構造ダイナミクスが発光特性を制御している二核三重螺旋Al錯体の測定に成功した。</p> <p>過渡吸収分光の結果、励起直後の640 nm 付近にピークを持つスペクトルが10 ps 以内で変化することが分かった。九州大学での測定で以降590 nm にピークを持つスペクトルが1 μs 以上続くことが分かっており、変化前のスペクトルはS1、変化後のスペクトルはT1 と帰属できた。このことから10 ps 以内での高速な項間交差が起きていることが明らかとなった。この項間交差の前後で特徴的なコヒーレントフォノン信号が観測され、またその振動振幅の計測波長依存性が異なることが分かった。これは項間交差に伴って振動コヒーレンスがS1からT1へと持続した可能性を示しており、現在量子化学計算も含めて検討中である。</p> <p>Al(III)二核三重螺旋錯体は、大きくストークスシフトをした発光を示し、配位子のメチン部位のメチル基修飾などに応じて発光波長が大きく変化するという特異的な光機能を示す。極端パルスを用いた過渡吸収分光法により測定を行ったところ、大振幅のコヒーレントフォノン信号が観測された。(TD-)DFT 計算によって分子の最安定構造を調べたところ、S0の最安定構造はD3対称性に属し、二重に縮重したS1電子状態を有することがわかった。一方、S1の最安定構造はC2対称性に属し、電子状態の縮退が解かれることでエネルギーの安定化が生じていることが示唆された。過渡吸収測定では励起後100 fs 程度の時定数で非常に速く変化する過渡種も観測されたため、過渡吸収スペクトルの変化及びコヒーレントフォノンが観測されたのはJahn-Teller歪みによる構造変化に起因すると結論した。また修飾した置換基が励起状態の構造変化を抑制し、発光波長に影響を与えていることもコヒーレントフォノン振動の振幅の大きさから定性的に説明ができた。</p> <p>これらの成果は、日本化学会第103春季年会にて発表済みであり、現在英文学術論文にまとめている最中である。一方、DA型の分子についてはコヒーレントフォノンの振幅が小さく議論が難しかった、これは電荷移動性の大きい励起状態では溶媒との相互作用が大きく、デコヒーレンス過程が早かったことに起因すると考えられる。</p> <p>今回の協力研究で定性的にどのような振動が励起状態で引き起こされているか議論する十分な情報が得られた一方で、項間交差に伴う振動コヒーレンスが維持されている可能性や、励起状態構造における対称性の変化が引き起こす振動の対称性の選択則の実験的検証などさらに励起状態の構造を調べる価値のある課題も見えてきた。さらに学術的な意義が深く挑戦的な展開として励起状態のインパルスラマン測定が強力な可能性がある。情報が整理でき次第、倉持准教授とも相談し、継続課題としてさらに追及する可能性も視野に入りたい。また、今回の訪問で分子研を訪れた学生はとても良い刺激を受けることができた。以前にもまして意欲的に研究に臨むきっかけとなり、大変意義の大きい協力研究となった。</p>
8. その他	<ul style="list-style-type: none"> ・チエニルジケトン誘導体の光励起に伴う配座ダイナミクスと高速項間交差 (九大院理1・分子研2・阪大院理3・阪大ICS-OTRI4)○木村 周慈1・江原 巧1・宮田 潔志1・米田 勇祐2・倉持 光2・谷 洋介3,4・恩田 健1 日本化学会第103春季年会(2023)、東京理科大学野田キャンパス、2023年3月、ポスター発表 ・Al(III)二核三重螺旋錯体のJahn-Teller 歪みを伴う発光機構の解明 (九大院理1・九大院工2・理研3・分子研4)○江原 巧1・宮田 潔志1・小野 利和2・村中 厚哉3・米田 勇祐4・倉持 光4・恩田 健1

日本化学会第103春季年会(2023)、東京理科大学野田キャンパス、2023年3月、ポスター発表	
注意事項	<ul style="list-style-type: none">● 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html● 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

2022 年度（後期）協力研究 報告書

「MBE 法で成膜した Ir 膜の評価」

22IMS1223

青山学院大学 理工学部 電気電子工学科 黄 晋二

化学気相成長 (CVD) 法で成長させたグラフェンは、高い品質を有する点と転写が可能である点から産業応用に適した材料である。2022 年度前期までに分子科学研究所・UVSOR III・BL6U に設置されている光電子運動量顕微鏡 (PMM)^[1] を用いた価電子帯光電子分光測定 (VB-PES) により低圧 CVD 法を用いてエピタキシャル Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001)基板に成長させることで作製した Gr/Ir(111)試料の成長条件と単結晶性やドメイン方向、グラフェン基板間の電子的相互作用などの物性との相関の調査を行った^[2]。さらに、VB-PES に光電子顕微測定 (PEEM) を組み合わせることで試料の任意の範囲を選択した局所的なかつ元素選択的な VB-PES を行い、ラマン分光測定や AFM 観察などの従来の測定方法では補足できなかった Gr/Ir(111)試料表面の不均一性を観測することに成功した。実応用試料に対する PMM を用いた元素選択的な測定は極めて有力であり、より品質の高い試料に対してこれらの測定を用いて評価を行うことで Gr/Ir(111)試料の詳細な物性評価が可能であることを示した。

2022 年度より、Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001)試料の高品質化に着手している。現在、単結晶 Ir 薄膜の作製方法として成膜速度が速く比較的簡便な成膜方法であるスパッタリング法を用いているが、スパッタリング法で作製した薄膜は転移や欠陥が発生し、品質が十分ではない。そこで、超高真空中で原料を加熱し発生させた分子線を基板に照射することで成膜を行う手法であり、GaAs などの化合物半導体の結晶成長に多く用いられる、分子線エピタキシー (MBE) 法に着目した。MBE 法は原子一層単位での成長制御が可能であることから、従来の Ir 基板と比較してより高い結晶性を持つ Ir 基板を得ることができると考えられ、単結晶サファイア基板に Ir を成膜することで、CVD グラフェンの下地基板となる高結晶 MBE-Ir(111)を作製する。2022 年度後期では MBE 装置 (図 1) の立ち上げ及び Si 基板への Ir の成膜を行った。

まず MBE 装置の立ち上げに伴い、基板ホルダーのガス出しおよび 220°C、240 h のベーキングを行い、成長チャンバーの真空度を 10⁻¹⁰ Torr 代で安定させることができた。立ち上げが完了した MBE 装置を用いて Si 基板上に Ir を成膜した。Si 基板は SiO/Si 基板に対してバッファードフッ酸を用いて酸化膜を除去したものを使用した。成膜条件は基板温度 500°C、加速電圧 5 kV、フィラメント電流値 13 A、エミッション電流値 250 mA、成膜時間 4 h とし、成長炉内圧力は 10⁻⁸ Torr 代であった。図 2 に成膜前後の RHEED 像を、図 3 に成膜前後の光学画像を示す。RHEED 像においては回折斑点がわずかにぼやけ、また光学画像からは

Si 基板の上に金属膜が製膜したことが明らかである。触針段差計 (Bruker、Dektak XT)を用いて膜厚を測定したところ約 750 nm の金属薄膜が成膜できたことが明らかになった。

今後、下地基板を α -Al₂O₃(0001)に切り替え、MBE-Ir(111)試料の成膜条件を最適化する。成膜後の試料に対しては本学でX線回折法などの事前測定を行う。単結晶性をはじめとする品質の高い試料ができた暁には UVSOR・BL6U に設置されている PMM を用い詳細な物性評価に取り組む。また、MBE-Ir(111)試料上に CVD グラフェンを成長させることで、さらなるグラフェンの単結晶性の向上が可能である

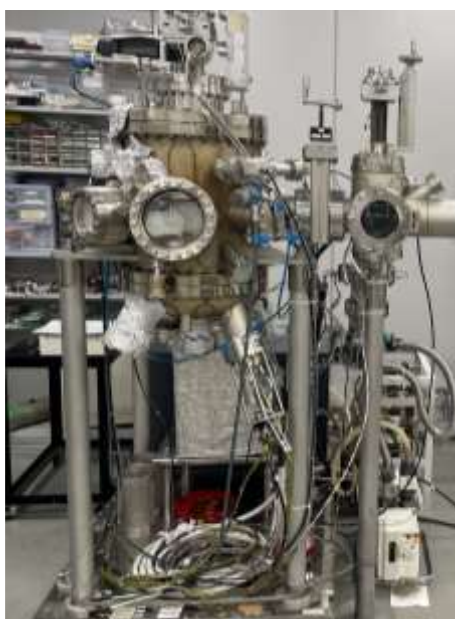


図 1 青山学院大学において立ち上げが完了した MBE 装置

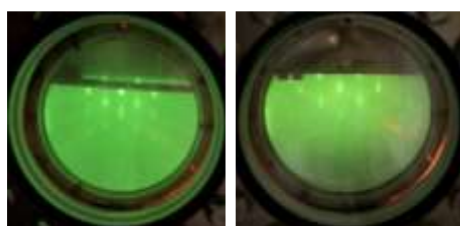


図 2 RHEED 像
(a) 成膜前 (b) 成膜後

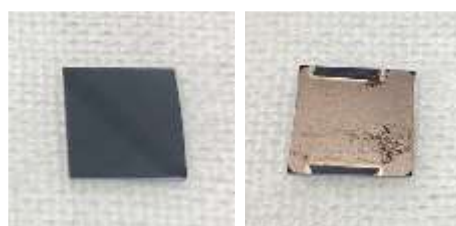


図 3 Ir/Si 試料の光学画像
(a) 成膜前 (b) 成膜後

参考文献：

- [1] F. Matsui et al., Jpn. J. Appl. Phys. 59, 067001 (2020).
- [2] E. Hashimoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 61, SD1015 (2022).

Region and Element-specific surface observation of CVD graphene on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) by photoelectron momentum microscopy

E. Hashimoto¹, Y. Onuma¹, F. Matsui², and S. Koh¹

¹ Aoyama Gakuin University, 5-10-1, Fuchinobe, Chuo-ku, Sagami-hara, 252-5258, Japan

² UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki, 444-8585, Japan

A photoelectron momentum microscopy (PMM) is a complementary characterization tool to conventional methods, e.g. Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM), for comprehensive and element-specific characterization of 2D materials owing to its multifunctionality. We have demonstrated by valence-band photoelectron spectroscopy (VB-PES) using PMM that graphene grown by low-pressure chemical vapor deposition (LP-CVD) on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) had high single-crystallinity for several 100 μm^2 [1]. In this study, we performed region and-specific surface observation for graphene by photoemission electron microscopy (PEEM).

Graphene was grown on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) substrates by LP-CVD using H₂ and CH₄ gases. Fig. 1(a) shows an AFM image (1.0 μm^2) of the graphene surface on Ir(111). Continuous step terraces of the Ir(111), which were the nucleation sites of graphene, were observed. The average step height corresponded to the one-atomic step height of the Ir(111) surface. Wrinkles, which were formed due to the mismatch of the thermal expansion coefficients between graphene and Ir(111), were formed across the step terraces, indicating that graphene domains coalesced and continuous graphene films were formed.

Real space images for graphene/Ir(111) were obtained by PEEM at the linearly polarized soft X-ray beamline BL6U of the UVSOR-III synchrotron [2]. The electronic structure for graphene/Ir(111) were determined by VB-PES. The PEEM images of graphene/Ir(111), which have non-uniformity, are shown in Figs. 1(b) and 1(c). In Fig. 1(b), the photon energy was 85 eV and photoelectron corresponding to the binding energy from 2.0 to 3.5 eV was integrated. Intensity of graphene *M* points contributes the most. Thus, the bright areas in Fig. 1(b) correspond to the areas where graphene exists. The iso-energy cross section of the 2D band dispersion for the bright area in Fig.1(b) by VB-PES is shown in Fig. 1(d). The 6-fold symmetry pattern is attributed to the π band dispersion of graphene connecting the *M* points. Fig. 1(c) shows the PEEM image at the same observation area as Fig.1(b). The photon energy was set to 100 eV. Photoelectron corresponding to the binding energy from 0 to 0.2 eV was integrated. The density of states at the Fermi level of Ir dominates in this condition. Therefore, the bright areas correspond to the area where the Ir surface was exposed. The iso-energy cross section of the 2D band dispersion for the bright areas in Fig.1(c) is shown in Fig.1(e). The pattern

with 6-fold symmetry, which corresponds to the energy dispersion of Ir(111), was observed. The pattern of graphene was not observed, which confirmed that the Ir surface was exposed. We identified areas where covered by graphene and where Ir(111) is exposed, by region and element-specific PEEM for Gr/Ir(111) samples with low single-crystallinity.

In this study, we observed surface irregularities of Gr/Ir(111) samples that were not captured by conventional measurement methods such as Raman spectroscopy and AFM observation, by performing region and element-specific PEEM using PMM. Element-specific measurements using PMM on practical samples are very promising, and the characterization of detailed properties for high-quality Gr/Ir(111) samples is expected.

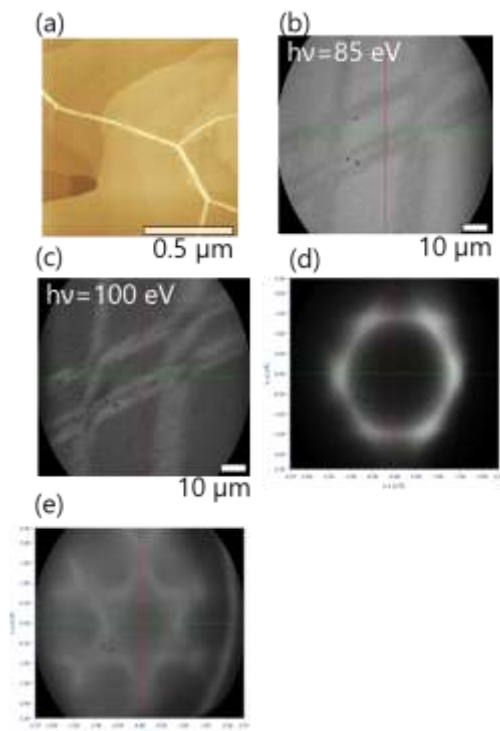


Fig.1. (a) AFM image and (b)-(c) PEEM images of graphene/Ir(111). Iso-energy cross sections of 2D band dispersion of graphene/Ir(111), with photon energy of (d) 85 eV and (e) 100 eV.

[1] E. Hashimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. 61, SD1015 (2022).

[2] F. Matsui et al., Jpn. J. Appl. Phys. 59, 067001 (2020).

2022年度（前期・**後期**）UVSOR 施設利用実施報告書

極端紫外光研究施設長 殿

所属 名古屋大学シンクロトロン光研究センター
(提案代表者) 職名 准教授
氏名 伊藤孝寛

下記のとおり UVSOR 施設利用 を実施しましたので、報告いたします。

記

1. 使用ビームライン BL6U

2. 研究課題名 光電子運動量顕微鏡による MXenes 単結晶の電子状態の研究

3. 実施期間 未実施

4. 研究報告（約 200 字）

調整作業などの都合により、実施マシンタイムの配分がなかった。

今後の申請についてビームライン担当者と相談の上すすめる予定である。

5. 本実験結果の学会および論文発表予定

6. 施設への要望・質問等

注)・必要であれば 2 ページ目を使用してください。

・ Activity Report の締切は UVSOR 施設ニュースにてお知らせします。

・ 本研究による論文の別刷 2 部を必ず UVSOR 事務室宛お送りください。

・ 本研究を論文にされる場合は分子科学研究所の共同研究として行われたことを明記してください。

例) Part of this work was supported by the Use-of-UVSOR Facility Program(BL○○,201X~201X) of the Institute for Molecular Science.

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-18		
報告者	氏名 (Name): 全 炳俊 所属機関 (Institute): 京都大学 電話 (Phone no.): 0774383424	部局 (Department): エネルギー理工学研究所 FAX (FAX no.): 0774383426	職 (Job Title): 助教 E-Mail: zen@iae.kyoto-u.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1254		
3. 研究課題名	蓄積リング自由電子レーザーの広帯域化とそれを用いたエネルギー可変準単色ガンマ線源開発		
4. 所内対応者(敬称略)	平 義隆		
5. 共同利用研究者(敬称略)	坂本 文人：秋田工業高等専門学校 准教授 大垣 英明：京都大学エネルギー理工学研究所 教授		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	広帯域多層膜ミラーを用いた蓄積リング自由電子レーザー発振およびそれを用いたエネルギー可変ガンマ線の実現を目指して、ミラーの曲率半径確認や真空中への設置を実施し、自由電子レーザー発振実験を実施しようとしたが、UVSORのマシントラブルで電子ビームを用いた発振実験を実施することが出来なかった。今回は2日弱というかなり短いマシンタイム割り当てであったため、少しのマシントラブルが致命的となった。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	広帯域多層膜ミラーを用いた蓄積リング自由電子レーザー発振およびそれを用いたエネルギー可変ガンマ線の実現を目指して、実験準備を実施した。可視光レーザーを用いて、製作した広帯域多層膜ミラーの曲率半径が設計通りであることを確認した。また、真空チャンバー中に設置されたミラーホルダーに広帯域多層膜ミラーを設置可能である事、真空排気後に蓄積リング自由電子レーザーの動作に必要な超高真空まで減圧可能である事を確認した。一連の準備を完了した後、電子ビームを使って発振実験を実施しようとしたところ、UVSORのマシントラブルにより、電子ビーム供給に支障が生じたため、電子ビームを用いた実験を実施することが出来なかった。翌日にはこのトラブルから復旧したが、今回は施設側の都合もあり割り当てられたマシンタイムが2日弱と短かったため、短期間のマシントラブルでも致命的となった。 2023年度後期に協力研究を申込み、マシントラブルにより実施できなかった実験を実施したいと考えている。		
8. その他			
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-02-24		
報告者	氏名 (Name): 坂本 文人 所属機関 (Institute) 秋田工業高等専門学校 電話 (Phone no.) 018-047-6048	部局 (Department) 創造システム工学科電気・電子・情報系 FAX (FAX no.) 018-847-6048	職 (Job Title) 准教授 E-Mail saka@akita-nct.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1255
3. 研究課題名	高い時間コヒーレンスを持つ高輝度EUV光を実現するコヒーレント高調波発生とその特性評価
4. 所内対応者(敬称略)	平 義隆
5. 共同利用研究者(敬称略)	全 炳俊：京都大学 助教 谷川 貴紀：高エネルギー加速器研究機構 助教 加藤 政博：広島大学，分子科学研究所 教授
6. 実施した研究の概要(200字程度以内)	コヒーレント高調波発生実験のためのレーザー輸送系路用光学系とレーザーと電子ビームの時空間アライメント系、および高調波観測用の検出器系統の構築を行った。実験の初段階として、800 nmレーザーの3次高調波にあたる267 nmの高調波観測を試みたが、アンジュレータ中における電子ビームの軌道調整やレーザーと電子ビームの空間アライメントに課題が生じたため、高調波発生には至らなかった。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	BL1Uに設置されている光クライストロンを用い、レーザーと電子ビームの相互作用によるコヒーレント高調波発生の実験の立ち上げを実施した。今年度は実験の初段階として、レーザーの輸送系とレーザーと電子ビームの時空間アライメント系、および高調波観測用の検出器系統の構築を行った。構築した光学系と測定系により、ハッチからの長距離レーザー輸送やアンジュレータ中におけるレーザーの光軸調整、電子ビームとレーザーの時空間アライメントが可能となった。実験で電子ビームとレーザーの時空間アライメントを行った後、3次高調波である265 nmの観測をダイクロイックミラーとバンドパスフィルタおよび光電子増倍管を持ちて実施したが、優位なコヒーレント高調波のシグナルは得られなかった。この原因として、空間アライメントの改善があげられるため、今後の実験ではアライメントに用いる光学系を改良し、光クライストロン中においてより広範囲にわたり重なりを観測できる体系を構築する。また、今回の実験ではチタンサファイアレーザーの基本波800 nmを使用し、光クライストロンを構成する2台のアンジュレータにおける共鳴条件を共通して800 nmに設定したが、磁場強度が強いため蓄積リングにおける電子ビームの軌道が極めて不安定となり、電子ビームがダンプし実験が中断することが度々生じた。次回以降の実験では光クライストロン後段のアンジュレータの共鳴条件は基本波ではなく、3次高調波に設定することで磁場強度を弱め電子ビームが安定に蓄積リングを周回するに、安定した電子ビームを用いて実験を行う。今年度の協力研究により実験に必要となる体系が構築された。今後はより安定に実験を実施できるようアライメント系および実験条件を整理し、コヒーレント高調波の発生とスペクトル測定を展開していく。
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様子をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-07		
報告者	氏名 (Name): 吉野 達彦 所属機関 (Institute) 北海道大学 電話 (Phone no.) 011-706-3267	部局 (Department) 大学院薬学研究院 FAX (FAX no.) 011-706-4981	職 (Job Title) 准教授 E-Mail tyoshino@pharm.hokudai.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1257
3. 研究課題名	電子不足高原子価イリジウム触媒の開発とC-H官能基化反応への応用
4. 所内対応者(敬称略)	瀬川 泰知
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	エステル置換基を有する電子不足シクロペンタジエニル型配位子であるCpE配位子をイリジウム上に導入した新規触媒を開発し、その構造および電子的特性を明らかにすると共に、その触媒を用いた新規C-H官能基化反応を検討し、非常に配位性の弱いエーテルを配向基とするC-Hアミド化反応を開発した。実験およびDFT計算を利用して、その反応メカニズムを解明し、触媒の電子不足性の重要性を明らかとした。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>これまでに報告されているフルベン型のCpE配位子前駆体を還元したのち、[Ir(cod)OAc]₂を用いる方法で錯形成を試みたところ、対応する一価のCpEイリジウム錯体が得られた。さらにヨウ素による酸化、COガスによるcod配位子の除去、CO配位子の酸化的除去等の工程を経て、活性な触媒前駆体である三価の[CpEIr]₂錯体を合成することに成功した。その詳細な構造は分子研の瀬川・杉山らによる単結晶X線回折実験によって明らかとすることができた。また対応するP(OEt)₃錯体の³¹P NMR、CO錯体のIR、サイクリックボルタンメトリーによる酸化電位の測定などを通して、合成した錯体が既存の類似のイリジウム錯体と比較して高い電子不足性を有していることを示した。</p> <p>合成した錯体や類似の錯体を用いて、ベンジルエーテル類のC-Hアミド化反応を検討した結果、[CpEIr]₂錯体は非常に温和な条件で目的物を与える一方で、一般的な[Cp*IrCl]₂錯体やロジウム、コバルト錯体はほとんど目的物を与えなかったことから、電子不足性イリジウム錯体が本反応において特異に高い反応性を示すことがわかった。本反応は優れた基質一般性を示し、種々の官能基を含むベンジルエーテル類について中程度から良好な収率で目的物が得られた。</p> <p>各種反応機構解析実験をおこなった。まず本反応ではベンジルエーテルのC-H/C-D間の一次の速度論的同位体効果が観測された (k_H/k_D = 3.17)。一方で速度論解析においては、触媒に対して概ね1次であったが、ベンジルエーテルおよびスルホニルアジドに対しては、saturation kineticsを示した。このことから、本反応においてはC-H結合の切断段階および反応剤として用いているスルホニルアジドからのナイトレン中間体の生成が同程度に遅いことが示唆された。</p> <p>DFT計算によっても反応機構についての解析をおこなったところ、CpEIr錯体ではC-H活性化の段階の活性化自由エネルギーが17.6 kcal/mol、ナイトレン形成段階の活性化自由エネルギーが18.3 kcal/molとなり、非常に近い値を示し、実験結果をよく説明した。さらに電子豊富なイリジウム触媒を用いた場合はそれらの両方の段階が遅くなることが支持された。また錯体の電子不足性はメタラサイクル中間体の安定化に強く寄与することも示唆された。一方でロジウム触媒では、C-H切断段階は速いものの、ナイトレン形成段階の障壁が高いことがわかった。以上から、電子不足イリジウム錯体が本反応にとって非常に重要であることを明らかとすることができた。</p> <p>以上の成果はAngew. Chem. Int. Ed. 誌に公開された。</p>
8. その他	Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202301259. https://doi.org/10.1002/anie.202301259
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html

	<ul style="list-style-type: none">● 報告書の項目 1～4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-30		
報告者	氏名 (Name): 村手 宏輔 所属機関 (Institute) 名古屋大学 電話 (Phone no.) 0527893169	部局 (Department) 大学院工学研究科 FAX (FAX no.) 0527894440	職 (Job Title) 助教 E-Mail murate.kousuke@h.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1259
3. 研究課題名	チェレンコフ位相整合高出力テラヘルツ波光源の開発
4. 所内対応者(敬称略)	平等 拓範
5. 共同利用研究者(敬称略)	内田 博久：名古屋大学大学院工学研究科 招聘教員 川瀬 晃道：名古屋大学大学院工学研究科 教授 早瀬 耕平：名古屋大学大学院工学研究科 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	非線形光学結晶であるDASTやLiNbO3を用いたチェレンコフ位相整合テラヘルツ波発生の高出力化を検討した。本方式を用いることで、光波とテラヘルツ波の屈折率差からくるコヒーレンス長の制限を受けることなく広帯域なテラヘルツ波発生が可能であり、分子研で研究されている1μm帯レーザーとの相性も良い。本目的に向け、今年度は実験系の立ち上げとテラヘルツ波の取り出しに用いるSiプリズムカブラの最適化を行った。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>高出力レーザーでDASTあるいはLiNbO3結晶を励起できれば、テラヘルツ波出力の飛躍的な向上が期待される。ただ、分子研で研究が進む高出力レーザーの波長は1.0 μm近傍であり、一般的なテラヘルツ波発生法であるコリニア位相整合を用いた場合、非線形光学結晶のコヒーレンス長が十分に取れない懸念があった。そこで、チェレンコフ位相整合テラヘルツ波発生技術を導入することで本課題解決を図る。チェレンコフ位相整合方式では、テラヘルツ波の波面が揃う向きに取り出すため、コヒーレンス長を無視できる。ゆえにレーザーの励起波長の制限がなくなり、1μm帯レーザーでの高強度励起が可能である。</p> <p>本計画に従い、2022年度は実験系の立ち上げ及びテラヘルツ波の取り出しに用いるシリコンプリズムカブラの最適化を行った。1μm帯レーザーを用いてテラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) のシステムを構築し、まずはDAST結晶とコリニア位相整合によりテラヘルツ波発生を行った。これまで本レーザーを利用した発生は試みられていないことから、基礎データとしてテラヘルツ波出力の入射パワー依存性や、結晶厚み依存性、及び結晶の損傷しきい値などを取得した。予想通りではあるが、長いコヒーレンス長が取れないゆえに、実績のある1.5μmレーザー励起に比べて十分な帯域が得られなかった。今後チェレンコフ位相整合による発生を行った際に、今回のデータを比較用として用いることで、チェレンコフ位相整合の優位性を示していきたい。</p> <p>加えて、結晶からテラヘルツ波を取り出す際に重要となるシリコンプリズムカブラの形状の検討も行った。これまでチェレンコフ位相整合によるテラヘルツ波は線光源からの発生と考えられていたことからハーフコーン状のプリズムを利用していった。一方でDAST結晶からのテラヘルツ波を観測すると、想定以上のテラヘルツ波の広がりがみられ、プリズム形状に課題があることがわかった。そこでプリズムを半球レンズ型に変更したところ、テラヘルツ波プロファイル及び、S/Nの改善が見られた。今後は本シリコンプリズムカブラを利用しチェレンコフ位相整合による高出力テラヘルツ波発生を目指していきたい。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報が誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。

担当係

自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

mail: r7133@orion.ac.jp

TEL:0564-55-7133

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-30		
報告者	氏名 (Name): 渋谷 昌弘 所属機関 (Institute) 大阪公立大学 電話 (Phone no.) 06-6605-3486	部局 (Department) 大学院工学研究科 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 准教授 E-Mail shibuta@omu.ac.jp
1. 種別	協力研究		
2. 課題番号	22IMS1260		
3. 研究課題名	広帯域2光子光電子分光による内包フラーレン超原子集積体の電子ダイナミクス計測		
4. 所内対応者(敬称略)	解良 聡		
5. 共同利用研究者(敬称略)	野島 周人：大阪公立大学 工学研究科 大学院生 丹 悠真：大阪公立大学 工学部 学部学生 原田 直：大阪公立大学 工学部 学部学生		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	2光子光電子分光光源であるフェムト秒レーザーの広帯域化と時間分解計測のためのポンププローブ遅延光学システムを整備し、グラファイトや金などの標準試料を用いた性能評価を行った。光電子分光システムに連結された真空蒸着システムに内包フラーレン超原子試料を導入し、蒸着条件の最適化を行うとともに2光子光電子分光を含む各種光電子計測を推進した。		
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>本研究課題では、超原子としての性質をもつ内包フラーレンの秩序配列化と、それにより生じる超原子電子軌道バンド (SAMOバンド) を2光子光電子分光により精密計測する研究を推進している。当該研究期間においては、分子科学研究所の研究棟(解良グループ)にて以下の実験研究を推進した。始めにSAMOバンドの計測が可能な光学システムを整備した。その上でLi内包C60フラーレン (Li@C60) を対象に、以下のような試料作製の最適化条件の抽出と、2光子光電子分光の計測を行った。</p> <p>1. Li@C60蒸着条件の最適化 Li@C60はカウンターアニオン (TFSI) との塩として精製されるため、真空蒸着時にTFSIが極力混入せず、かつ内包されたLi原子が炭素骨格から離脱しない蒸着条件の最適化が必要である。そこで、TFSIに含まれるフッ素原子の有無を高感度で検出できるX線光電子分光(XPS)と価電子領域を高分解能で評価できる紫外光電子分光(UPS)を行うことで蒸着条件を最適化した。最適化後には当初XPSやUPSで観測されたフッ素原子由来のピークがほぼ消失した。さらに、価電子領域のスペクトル構造が明瞭化し、内包化によるC60の電子状態の変調が明らかになった。これらのことから、高純度なLi@C60の集積化条件を抽出できたといえる。</p> <p>2. SAMOバンド観測 蒸着条件を最適化して作製した試料に対して、SAMOバンドを精密に観測できる角度分解2光子光電子分光を行った。ここから、光電子エネルギーが1.2-1.6 eVに観測されたシグナルに放出角依存性 (バンド分散) があることが確認された。電子の波動関数が分子骨格に局在した通常の分子軌道はほとんどバンド分散を示さないことが分かっているため、観測された電子状態は、Li@C60 が秩序薄膜を形成したことにより生じたSAMOバンドであることが強く示唆される。また、SAMOバンドのエネルギー位置はこれまでに理論計算で示されている値を考慮しても妥当であった。従って本研究においてLi@C60薄膜のSAMOバンドの形成を確認したことを結論づけた。このように、内包フラーレンで分散を示すSAMOバンドが光電子分光により観測されたのは世界で初めてのことである。</p> <p>この成果をさらに充実させるために、2023年度における本研究課題の継続申請を行った。2022年度中に得られた結果をもとに、SAMOバンドをより明瞭に観測し、議論を深めるための試料作製条件の先鋭化と時間分解計測による超高速電子励起ダイナミクスの観測に着手する。</p> <p>これまでにLi@C60のSAMOバンドの分散が明瞭に観測されたものの、薄膜に十分な秩序性があればさらに信頼性の高い実験データが取得できると考えられる。膜の秩序性向上に関して、他の研究者らと議論を重ねており、薄膜作製条件の最適化、評価をさらに進めていく予定である。時間分解計測は、前年度に光学系の構築を完了しておりこれを実施可能な状況にあるため、今後得られたSAMOバンドに関与する電子ダイナミクスの精密観測を進める予定である。</p>		
8. その他	添付資料あり (上記記載事項とその実験データ)		
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書 (公開用)」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 		

	<p>https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 <p>https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
<p>担当係</p>	<p>自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係</p> <p>mail: r7133@orion.ac.jp</p> <p>TEL:0564-55-7133</p>

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	<p>■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp</p>
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-27		
報告者	氏名 (Name): 山添 誠司 所属機関 (Institute) 東京都立大学 電話 (Phone no.) 0426772553	部局 (Department) 大学院理学研究科化学専攻 FAX (FAX no.) 0426772525	職 (Job Title) 教授 E-Mail yamazoe@tmu.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	22IMS1262
3. 研究課題名	クーロン相互作用で不斉反応場を構築した金属酸化物クラスター触媒の新合成と評価
4. 所内対応者(敬称略)	草本 哲郎
5. 共同利用研究者(敬称略)	吉川 聡一：東京都立大学大学院理学研究科 助教 石川 遥斗：東京都立大学理学部化学科 学部学生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	高付加価値の医薬品や化成品合成のためのエナンチオ選択的な増炭反応（炭素-炭素結合形成反応）に有効な触媒の開発が望まれている。本研究では、クーロン相互作用を利用したキラルカチオン-金属酸化物クラスターアニオン超強塩基複合触媒を新たに設計・開発し、エナンチオ選択的な炭素-炭素結合形成触媒反応系を新たに開拓する。
7. 得られた研究成果(1200字程度以内)	<p>数個から数十個のニオブ酸化物ユニット (NbO₆) から構成されるニオブ酸化物クラスター (PONb) は、Knoevenagel縮合やCO₂の固定化に活性を示し、BronstedおよびLewis塩基として機能する。我々は、PONbの対カチオンが反応中PONbと静電的な相互作用をしており、対カチオンのサイズが塩基触媒活性に影響することを報告した。本研究では、キラルな対カチオンを用いることでキラル反応場をもつ塩基触媒の合成を行った。</p> <p>[Nb₆O₁₉]⁸⁻のテトラブチルアンモニウム (TBA) 塩 (TBA-Nb₆) はマイクロウェーブ加熱装置を用いて合成した。Nb₂O₅·nH₂Oを5% TBAOH水溶液に加え、180°Cで合計5分間反応させた。濾過、凍結乾燥後、hexaneで洗浄してTBA-Nb₆を得た。R体のN-Benzylcinchonidinium (Ndi) やS体のN-Benzylcinchoninium (Nni) を対カチオンとする[Nb₆O₁₉]⁸⁻（それぞれNdi(R)-Nb₆及びNni(S)-Nb₆) はN-Benzylcinchonidinium Chloride (NdiCl) とN-Benzylcinchoninium Chloride (NniCl) を用いてTBA-Nb₆とのカチオン交換により合成した。得られた試料は元素分析、円二色性 (CD) 分析、熱重量示差熱分析 (TG-DTA), 赤外吸収分光法 (FT-IR) により評価した。</p> <p>Ndi(R)-Nb₆及びNni(S)-Nb₆のFT-IRスペクトルからNbO₆ユニットのNb-末端Oの伸縮運動に由来する吸収、Ndi及びNniに特徴的な吸収が観察された一方で、TBAに由来する吸収バンドが見られなかったことから、目的の触媒が合成できていることが示唆された。Nb K殻XAFS測定からNb₆の構造がカチオン交換後も保たれていることを確認した。元素分析やTG-DTA解析から、カチオン交換前のTBA-Nb₆にはTBAが6つ含まれていたが、Ndi(R)-Nb₆及びNni(S)-Nb₆ではそれぞれのカチオンが4つ含まれることがわかった。Ndi(R)-Nb₆及びNni(S)-Nb₆のCDスペクトルを示す。Ndi(R)-Nb₆及びNni(S)-Nb₆のCDスペクトルは前駆体のCDスペクトルと酷似していたことから、キラリティを保持してカチオン交換されたことを確認した。TG-DTA測定からNdi(R)-Nb₆はO₂雰囲気下、200°C以上で顕著に重量減少したことから、合成した触媒は200°C以下では安定に存在できることがわかった。現在、POMのキラルカチオンが生成物のエナンチオ選択性に与える影響を評価するため、合成したNdi(R)-Nb₆及びNni(S)-Nb₆を用いた触媒反応を検討している。</p>
8. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることのできることを了承してください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」として「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

	mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133
--	---

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 公益信託分子科学研究奨励

森野基金

氏名 宗像 利明

下記のとおり実施しましたので報告します。

研究課題名	森野ディスカッション
開催日時	2022年 8月 31日～ 年 月 日
課題番号	22IMS2301
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	オンライン開催で、研究助成金贈呈式と招待講演2件を行った。 144名の参加登録があった。

記

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

プログラム :

- 14:00 会場受付 接続試験など
- 14:20 授賞式 座長斉藤真司
受託者三井住友信託銀行 発言
開会挨拶 (宗像委員長)
- 14:25 2名に賞状授与、写真
- 14:35 伊澤誠一郎 (分子研) 講演 10分
有機半導体界面での光電変換特性の解明と新機能開拓
- 14:45 質疑) 5分
- 14:50 近藤 徹 (東工大) 講演 10分
1分子分光法を用いた光合成タンパク質の動的な光反応制御機構
および機能的なロバスト性の解明
- 15:00 質疑 5分
- 15:05 休息 20分
- 15:25 森野ディスカッション 座長挨拶 (斉藤)
- 15:30 講演 A 池田勝佳 (名工大) 講演 35分
表面増強分光で探る帯電界面の構造とダイナミクス
- 16:05 質疑 A 10分
- 16:15 休息 10分
- 16:25 講演 B 岡本裕巳 (分子研) 講演 35分
光学遷移の選択律を破るナノ分光
- 17:00 質疑 B 10分
- 17:10 総合討論 30分
- 17:40 閉会

分子科学研究所共同利用研究（研究会）実施報告書（R4 年度）

R5 年 1 月 19 日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 防衛大学校機能材料工学科

氏名 阿部 洋

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術
開催日時	R4 年 9 月 28 日～ R4 年 9 月 29 日
課題番号	22IMS2302
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲
でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

分子研研究会

イオン液体の構造と物性予測のデータ 解析技術

日時： 9 / 28 (水) 13:30 ~ 9 / 29 (木) 12:05

場所： 岡崎コンファレンスセンター中会議室 + Online

講演者

9 / 28

森 寛敏 (中央大)

黒木菜保子 (中央大)

畠山 勲 (早稲田大)

9 / 29

遠藤太佳嗣 (同志社大)

小野 寛太 (大阪大)



実行委員

阿部 洋 (防衛大) ab@nda.ac.jp

解良 聡 (分子研) kera@ims.ac.jp

参加を希望される方は以下まで e-mail にてお問い合わせください。

ホームページ：

https://www.ims.ac.jp/research/seminar/2022/08/30_5619.html

プログラム

【9月28日（水）】

◆座長：阿部 洋（防衛大）

13:30-13:45 『はじめに』 阿部 洋（防衛大）

13:45-14:45 『イオン液体の更なる機能開拓に必要な理論化学的手法の拡張』
森 寛敏（中央大）

14:45-15:00 休憩

◆座長：都築 誠二（横浜国立大）

15:00-16:00 『情報化学によるガス分離吸収性イオン液体の迅速探索と実験検証』
黒木 菜保子（中央大）

16:00-17:00 『実験データ駆動型の情報科学に基づく有機イオン伝導体の物性予測』
畠山 歆（早稲田大）

17:00-17:30 全体討議

【9月29日（木）】

◆座長：北田 敦（東京大）

09:00-10:00 『イオン液体の低融点を理解する』【ZOOM】
遠藤 太佳嗣（同志社大）

10:00-10:15 休憩

◆座長：阿部 洋（防衛大）

10:15-11:15 『情報科学を用いた物性評価の自動化』
小野 寛太（大阪大）

11:15-12:00 全体討議

12:00-12:05 閉会の挨拶 解良 聡（分子研）

イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術

防衛大学校機能材料工学科

阿部 洋

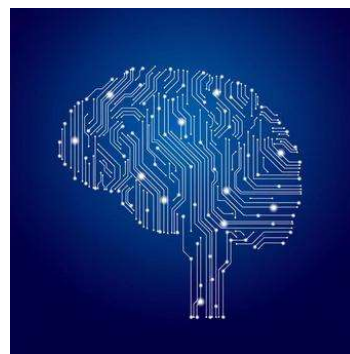
規模データに基づく機械学習を用いた材料設計（マテリアルズインフォマティクス）は世界の新しい科学の潮流である。実験科学、理論科学、計算科学、データ科学にまたがる最前線の学融合である。

イオン液体はカチオンとアニオンからなる単純な分子系であるが、コンフォメーション自由度、ダイポール-ダイポール相互作用、静電相互作用、水素結合ネットワークなどが織りなす複雑性液体である。また、イオン液体は多様な機能性を有するために各分野で応用されている。カチオンとアニオンの組み合わせが非常に多いので、応用が進めば進むほど材料の最適化に多くの時間を費やすてしまうことが問題となっている。イオン液体の実用化のための大きな課題をクリアーするためにも、応用研究分野の先生からイオン液体の物性予測の必要性が叫ばれている。一方、安定なイオン液体が合成されて30年経ち、イオン液体の構造と物性のデータの蓄積が進んでいる。これらの現状と将来の発展を踏まえて、『イオン液体の構造と物性予測』について視野を広げ、議論を深めるキックオフ研究会と位置づけたい。これらを含めた研究会は壮大な分子科学への挑戦であり、今後の分子科学の発展に非常に有益であると考えます。

準結晶の安定相の多くは3元系である。その膨大な組み合わせから準結晶を見つけることは大変な作業である。統計数理研究所と物質・材料研究機構が約140,000個の機械学習の予測モデルを開発して、状態図上の準結晶相の予測に成功した [1]。訓練済みモデルライブラリも公開され、材料設計が進んでいる。また、イオン液体の分野でも機械学習が多く報告されている [2-4]。

人工知能研究センター（産総研）の機械学習研究チームは化合物の原子配置（入力）と物性値（出力）に関する大規模データベースを用いて学習させることを試みた [5]。

マテリアルズインフォマティクスは各分野で個別に発展しているが、イオン液体分野は出遅れていると痛感している。カチオンとアニオンの組み合わせが多いイオン液体は新しい能性を引き出すことができるが、それが逆に社会実装の足かせとなっているのが現状である。イオン液体研究会のメンバーがチームを作って協力すれば必ず世界に誇れる成果が得られると信じている。



- 1) C. Liu, E. Fujita, Y. Katsura, Y. Inada, A. Ishikawa, R. Tamura, K. Kimura, R. Yoshida, *Adv. Mater.* **33** (2021) 2102507.
- 2) S. Koutsoukos, F. Philippi, F. Malaret, T. Welton, *Chem. Sci.* **12** (2021) 6820–6843.
- 3) R. Datta, R. Ramprasad, S. Venkatram, *J. Chem. Phys.* **156** (2022) 214505.
- 4) P. Dhakal, J. K. Shah, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2022, *in press*.
- 5) M. Tsubaki, T. Mizoguchi, *Phys. Rev. Lett.* **125** (2020) 206401.

イオン液体の更なる機能開拓に必要な理論化学的手法の拡張

中央大学

森 寛敏

イオン液体 (IL) は分子イオン、つまりカチオンとアニオンの組み合わせによりその物性をチューニングできる「デザイナー液体」である。そのため、IL およびその混合液は、ガス分離吸収液・電池電解液をはじめとした様々な機能材料開発に応用されている。IL および関連液体のマクロな化学機能を最大限引き出すには、最適な分子イオンの組み合わせを、分子論に遡りつつ探索する必要がある。しかし、IL の構成要素となり得るイオン種は多様であり、従来、当該分野で活用されてきた、精緻な実験と「よくパラメトライズされた」古典分子シミュレーションの合わせ技が、必ずしも拡張適用できるわけではない。すなわち、今後加速的に発展していくことが考えられる実験に対して、分子シミュレーションも、第一原理に基づくレベルへの格上げが求められている。

本講演では、今後の IL 研究に向けたフラグメント分子理論に基づく第一原理分子シミュレーション法とその拡張について紹介する。[1-4] フラグメント分子理論は、理論化学分野において「巨大分子系」、すなわち概ね生体分子系の分子軌道計算法として導入されてきたもので、その心は「巨大系といえども相互作用した小分子の集合体である」という点に集約される。この考え方は、当然生体系のみに当てはまるものではなく、IL を含めあらゆる溶液化学系においても普遍的に成り立ち、シミュレーション時間の短縮化のみならず、(実験的には直接観測が難しい) 系中の分子間相互作用に対する、より詳細なデータを与えてくれるものとなる。未来の IL 設計に関連して、理論化学が目指すべき方向性を、実験・理論双方の観点から深く議論させて頂きたい。

- 1) Kuroki N., Mori H., *Chem. Lett.* **45**, 1009-1011 (2016).
- 2) Kuroki N., Mori H., *Chem. Phys. Lett.* **694**, 82-85 (2018).
- 3) Kuroki N., Mori H., *J. Phys. Chem. B* **123**, 194-200 (2019).
- 4) Mochizuki *et al.*, *Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method*, 53-67, Springer (2021).

情報化学によるガス分離吸収性イオン液体の迅速探索と実験検証

中央大学

黒木 菜保子

イオン液体を CO₂ 吸収剤として利用するには、理論上 10¹⁸ 通り存在するカチオン・アニオンの組合せから、CO₂ を効率よく吸収可能なものを探索せねばならない。本研究の目的は、所望の物性を持つイオン液体を、マテリアルズ・インフォマティクス (図 1) を用いて迅速に提案することである。

まず、単分子イオンの化学的データベースを作成した。密度汎関数法 (BP-D/TZVP) を用いて、カチオン 6,933 種類・アニオン 58 種類の安定構造探索・電子状態解析を行った。得られた各単分子イオンの幾何構造・電荷分布の情報を、データベースとしてまとめた^{1,2)}。次に、作成したデータベースから、CO₂ 吸収特性を直接予測するマテリアルズ・インフォマティクスを行った。具体的には、液体を構成する各イオンの幾何構造・電荷分布の偏りを特徴量とし、25 °C におけるイオン液体の CO₂ 吸収量を予測するための機械学習 (ガウス過程回帰) を実行した。正解情報には、第一原理統計熱力学理論 COSMO-RS により算出したヘンリー一定数を使用した。ランダムに選んだ 10,000 点の学習データに対して、5 分割交差検定を適用し、モデルを構築した。

図 2 に、異なる条件で作成した機械学習モデルの結果を示す。各イオンの幾何構造についての特徴量のみから作成したモデル①は、実際の吸収量とは大きく異なる予測値を示し、精度は上がらなかった。これは、同様なサイズのイオンであっても、電荷分布の違いにより、CO₂ を吸収し得る空隙体積の大きさが異なるためだと考えられる。実際、イオンの幾何構造に加え、電荷分布も陽に考慮したモデル③では、予測精度の向上に成功した。インフォマティクスの詳細と検証実験結果³⁾については、当日報告する。

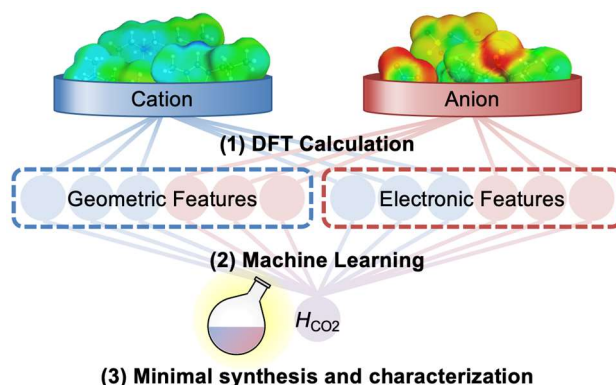


図 1 提案手法の概要

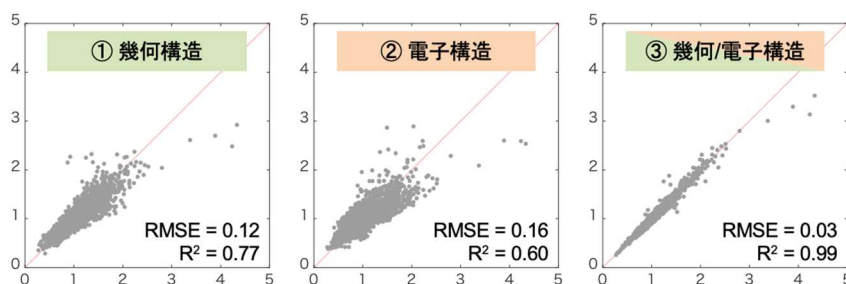


図 2 イオン液体の CO₂ 吸収量予測 (横軸：計算値、縦軸：予測値)

- 6) C. Masuda, N. Kuroki, *J. Comput. Chem. Jpn.* **18**, 217-220 (2019).
- 7) S. Maruyama, N. Kuroki, H. Mori, *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 8848-8854 (2020).
- 8) N. Kuroki, Y. Suzuki, D. Kodama, F. A. Chowdhury, H. Yamada, H. Mori, *ChemRxiv.* (2022). DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-t1m69.

実験データ駆動型の情報科学による 有機イオン伝導体の物性予測

早稲田大学 応用化学科

梶山 敏

イオン液体や高分子イオン伝導体のような有機化合物は複雑な相互作用や階層構造を示す場合が多く、シミュレーションのみでその物性を再現するのは容易でない。一方で新規分子の合成には多大な実験コストを要するため、その特徴を前もって予測したいという要望も根強い。

分子物性を予測する手段として最近注目を集めるのがデータ科学である。分子構造と物性の統計的な関係性を扱うケモインフォマティクス分野は長年研究されてきたが、2010年頃からの目覚ましい計算技術の発展(例えばディープラーニング)により、その手法を材料科学分野などへ拡張する動きが広がっている(マテリアルズ・インフォマティクス他)^{[1][2]}。

本発表では、実験研究者の立場から高分子電解質やイオン液体の分子構造から伝導度を予測するデータ科学の手法について報告する。著者らは有機リチウムイオン伝導体を中心に約1万件の構造—実測伝導度を記録するデータベースを構築し、その性能を機械学習モデルで予測できることを明らかにした^[3]。予測アルゴリズムの最適化により、多くの有機イオン伝導体において、平均対数予測誤差1未満でイオン伝導度を推定できることが分かった。

予測にあたり最も重要なプロセスは「どのように分子情報を(コンピュータが処理可能な)数値情報に変換するか」である(図1)。当日は深層学習や分子シミュレーションを含む各手法について、その特徴や課題を説明する。また、実験化学者がデータ科学を活用しようとするにあたって直面する問題点や解決策などについて、著者の研究室の現状も交えながら議論したい。



図1 分子情報を処理・予測するためのスキーム

References

- [1] R. Ramprasad, R. Batra, G. Pilania, A. Mannodi-Kanakkithodi, C. Kim, *Npj Comput. Mater.* 2017, 3, 54.
- [2] データベースとツールを公開中 https://github.com/KanHatakeyama/ion_predictor
- [3] K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, M. Umeki, K. Oyaizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 3301; K. Hatakeyama-Sato, M. Umeki, H. Adachi, N. Kuwata, G. Hasegawa, K. Oyaizu, *Npj Comput. Mater.* 2022, 8.

イオン液体の低融点を理解する

同志社大学 理工学部 機能分子・生命化学科

遠藤 太佳嗣

塩とは、イオンのみで構成された物質であり、イオン間に働く強いクーロン相互作用のため、通常、高い融点を持つ。一方、イオン液体と呼ばれる一部の塩は、室温付近で液体状態をとる。塩の中で、室温付近で液体状態をとるか否かが、イオン液体かそうでない塩かを分ける唯一の判断基準となる。そのため、塩であるにもかかわらず、イオン液体は何故異常に融点が高いのか、という問いは、イオン液体の科学において、最も根源的な問いであると考えられる。この問いに対して、これまで様々な寄与が指摘されているが、その中心は、相互作用の低下（例えば、大きなイオンサイズや電荷の非局在化によるクーロン相互作用の低下）によるものであった¹。また、議論は定性的なものにとどまり、定量的な解答は未だ得られていなかった。

我々は、イオン液体の低融点の原因に対して、定量的な解答を与えるべく研究を進めた。物質の融点 T_m は $T_m = \Delta_{\text{fus}}H / \Delta_{\text{fus}}S$ で厳密に表現できる。 $\Delta_{\text{fus}}H$ は融解エンタルピーで、相互作用に関わる項である。一方、 $\Delta_{\text{fus}}S$ は融解エントロピーで、融解による状態数の変化を表している。我々はまず、どちらの寄与がより支配的かを調べるために、これまで報告されている文献値を集め、それを一般的な塩であるアルカリハライド塩と比較した。その結果を図1に示す。その名の通り、イオン液体の T_m は、アルカリハライド塩と比べ、1/3 程度になっている。一方、相互作用に関わる $\Delta_{\text{fus}}H$ は、イオン液体ではそれほど小さくなっていないのに対して、 $\Delta_{\text{fus}}S$ は、アルカリハライド塩と比べ大きな変化を示している。この結果は、これまでの議論の流れとは異なり、相互作用的（エンタルピー的）な寄与ではなく、エントロピー的な寄与が、イオン液体の低融点に支配的な役割を示していることを意味している。

大きな $\Delta_{\text{fus}}S$ の分子論的な起源を明らかにするために、典型的なイオン液体2種類と、NaCl に対して、分子動力学計算を行い、 $\Delta_{\text{fus}}S$ を運動的な寄与 ($\Delta_{\text{kin}}S$) と構造的な寄与 ($\Delta_{\text{str}}S$) に分割した。その結果、 $\Delta_{\text{kin}}S$ はむしろイオン液体の方が小さく、大きな $\Delta_{\text{str}}S$ が、大きな $\Delta_{\text{fus}}S$ に寄与していることが明らかになった。 $\Delta_{\text{str}}S$ の中でも、配置エントロピーの寄与が大きかった。即ち、電荷の非局在化や非対称なイオン構造によって、カチオンとアニオンが様々な位置関係をとることが、大きな $\Delta_{\text{fus}}S$ に繋がり、結果として、イオン液体は低融点になっていることが示された²。

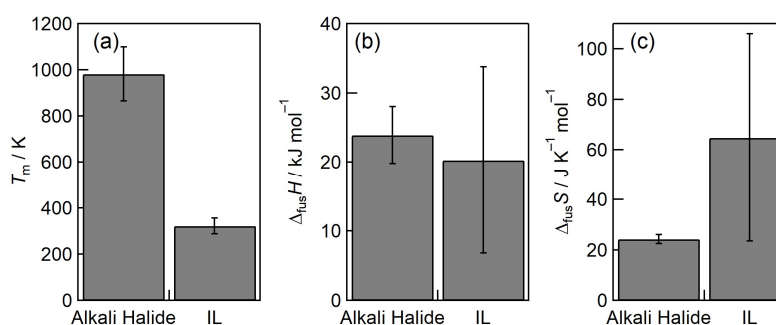


図 1. アルカリハライド塩とイオン液体の(a) T_m 、(b) $\Delta_{\text{fus}}H$ 、(c) $\Delta_{\text{fus}}S$ の比較

1. D. R. MacFarlane, M. Kar and J. M. Pringle, *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*, Wiley-VCH, 2017.
2. T. Endo, K. Sunada, H. Sumida and Y. Kimura, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 7560-7565.

情報科学を用いた物性評価の自動化

大阪大学・大学院工学研究科物理学系専攻

小野 寛太

先端計測および物性評価はイオン液体の構造解析をはじめとして、物性物理学から生命科学までの広範な自然科学分野で重要な役割を果たしており、科学研究において不可欠なものである。しかしながら将来の物性評価を考えると、ハイスループットでの材料合成やマテリアルズインフォマティクスと組み合わせ、より高速で高精度かつ自動で物性評価を行うことが求められている。このような物性評価の自動化は科学研究のより一層の進展に必要であると考えている。われわれは、情報科学を用いることにより計測やデータ解析を合理的・高精度で行う計測インフォマティクスに関する研究を進めている。

講演では計測インフォマティクスにより実現する物性評価の自動化について下記の研究内容を中心に紹介する。

- 1) 最適な計測実験の実験計画をどのようにして自動策定するか [1]
 - 2) 物性評価実験はどこで止めれば良いのか [2]
 - 3) 計測インフォマティクスにより計測を高速化する [3]
 - 4) 計測データ解析の自動化：結晶構造解析とスペクトロスコーピー [4,5,6]
 - 5) 計測データ解析における第一原理計算の活用と意思決定の支援 [7]
-
- 9) T. Ueno, H. Hino, A. Hashimoto, Y. Takeichi, M. Sawada, K. Ono, *npj Computational Materials* **4** (2018) 4.
 - 10) T. Ueno, H. Ishibashi, H. Hino, K. Ono, *npj Computational Materials* **7** (2021) 139.
 - 11) K. Saito, M. Yano, H. Hino, T. Shoji, A. Asahara, H. Morita, C. Mitsumata, J. Kohlbrecher, K. Ono, *Sci. Rep.* **9** (2019) 1526.
 - 12) Y. Suzuki, H. Hino, M. Kotsugi, K. Ono, *npj Computational Materials* **5** (2019) 39.
 - 13) Y. Ozaki, Y. Suzuki, T. Hawaii, K. Saito, M. Onishi, K. Ono, *npj Computational Materials* **6** (2020) 75.
 - 14) Y. Suzuki, H. Hino, T. Hawaii, K. Saito, M. Kotsugi, K. Ono, *Sci. Rep.* **10** (2020) 21790.
 - 15) M. Matsumoto, T. Hawaii, K. Ono, *Phys. Rev. Applied* **13** (2020) 064028.

分子研研究会「イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術」

日時：2022年9月28日（水）～9月29日（木）

場所：岡崎コンファレンスセンター中会議室 + Online (Zoom)

No.	氏名	機関名/大学名	部局名/学部	職名/学年	9/28	9/29	参加方法
1	都築 誠二	横浜国立大学	先端科学高等研究員	客員教授	○	○	現地参加
2	西 直哉	京都大学	大学院工学研究科	准教授	○	○	現地参加
3	黒田 浩介	金沢大学	理工研究域 生命理工学系	准教授	○	○	現地参加
4	北田 敦	東京大学	大学院工学系研究科	准教授	○	○	現地参加
5	畠山 歆	早稲田大学	先進理工学部応用化学科	講師	○	○	現地参加
6	阿部 洋	防衛大学校	機能材料工学科	教授	○	○	現地参加
7	小野 寛太	大阪大学	大学院工学研究科	教授	○	○	現地参加
8	岸村 浩明	防衛大学校	機能材料工学科	准教授	○	○	現地参加
9	青野 祐美	鹿児島大学	大学院理工学研究科電気電子工学プログラム	教授	○	○	現地参加
10	森 寛敏	中央大学	理工学部応用化学科	教授	○	○	現地参加
11	大久保 太一	防衛大学校	防衛大学校理工学研究科	研究科学生1年	○	○	現地参加
12	黒木 菜保子	中央大学	理工学部応用化学科	助教	○	○	現地参加
13	清水 充博	金沢大学	金沢大学大学院自然科学研究科	修士1年	○	○	現地参加
14	解良 聡	Institute for Molecular Science	分子研	教授	○	○	現地参加
15	平野 嵩明	防衛大学校	防衛大学校 研究科 理工学前期課程 物質工学専攻	修士1年	○	○	現地参加
16	蜂巢 歩	金沢大学	金沢大学大学院自然科学研究科（自然システム学専攻）	修士2年	○	○	現地参加
17	持田 智行	神戸大学	理学研究科化学専攻	教授	○	○	オンライン参加
18	隅田 大樹	同志社大学大学院	理工学研究科	博士2年	○	○	オンライン参加
19	島田 壮人	神戸大学	神戸大学大学院理学研究科化学専攻	修士1年	○	○	オンライン参加
20	角谷 凌	神戸大学大学院	理学研究科化学専攻	博士3年	○	○	オンライン参加
21	馬越 英明	株式会社大阪ソーダ	事業開発本部	主席		○	オンライン参加
22	高橋 憲司	金沢大学	理工研究域生命理工学	教授	○	○	オンライン参加
23	飯森俊文	室蘭工業大学	しくみ解明領域	准教授	○	○	オンライン参加
24	鈴木 祐輝	日本大学	工学部	大学院2年生	○	○	オンライン参加
25	相内佑斗	日本大学大学院	工学研究科	修士2年	○	○	オンライン参加
26	中園 陽介	神戸大学	神戸大学理学部化学科	学部4年	○	○	オンライン参加
27	寺島 幸生	鳴門教育大学	大学院学校教育研究科	准教授	○	○	オンライン参加

No.	氏名	機関名/大学名	部局名/学部	職名/学年	9/28	9/29	参加方法
28	山本 貴之	京都大学	エネルギー理工学研究所	助教	○	○	オンライン参加
29	山口 和真	東京工業大学	物質理工学院材料系有機フォーカス	学部4年	○	○	オンライン参加
30	城野 圭佑	旭化成株式会社	研究・開発本部 サステナブルポリマー研究所 繊維サステナブル開発部	研究員	○	○	オンライン参加
31	三浦 祐嗣	第一工業製薬株式会社	研究本部 研究カンパニー部 電子情報材料グループ	主任研究員	○	○	オンライン参加
32	伊藤 エリザベス	金沢大学	理工学部 高橋研究室	特任助教	○	○	オンライン参加
33	根本 文也	防衛大学校	機能材料工学科	助教	○	○	オンライン参加
34	二村竜祐	信州大学	理学部	助教	○	○	オンライン参加
35	上野 和英	横浜国立大学	工学研究院	准教授	○		オンライン参加
36	遠藤 太佳嗣	同志社大学	理工学部	准教授	○	○	オンライン参加
37	平賀 佑也	東北大学大学院	工学研究科附属超臨界溶媒工学研究センター	助教	○	○	オンライン参加
38	竹中 規雄	東京大学	工学系研究科化学システム工学専攻	特任講師	○	○	オンライン参加
39	清水 由隆	産業技術総合研究所	物質計測標準研究部門 有機基準物質研究グループ	主任研究員		○	オンライン参加
40	中西 祐輔	出光興産	潤滑油部営業研究所基材G	主任	○	○	オンライン参加
41	牧野 貴至	産業技術総合研究所	化学プロセス研究部門	研究グループ長	○	○	オンライン参加
42	寺尾 貴道	岐阜大学	工学部 電気電子・情報工学科	教授	○	○	オンライン参加
43	森田 智大	株式会社日本触媒	エナジー研研究部	研究員	○	○	オンライン参加
44	増田 現	日清紡ホールディングス株式会社	新規事業開発本部 開発室	主席研究員	○	○	オンライン参加
45	高橋 拓海	東京農工大学	工学部生命工学科	学部4年	○	○	オンライン参加
46	井池 祐貴	出光興産株式会社	潤滑油二部	担当職	○	○	オンライン参加
47	鎌田 健太郎	鳥取大学	鳥取大学大学院持続性社会創生科学研究科 工学専攻	修士2年	○	○	オンライン参加
48	宮本 峻佑	鳥取大学	鳥取大学工学部化学バイオ系学科	学部4年	○	○	オンライン参加
49	高嶋 頼由	出光興産	営業研究所 基材グループ	主任部員	○	○	オンライン参加
50	西川 恵子	豊田理化学研究所	(部局なし)	フェロー	○	○	オンライン参加
51	井上 亮汰	神戸大学	神戸大学理学部化学科	学部4年	○	○	オンライン参加
52	梅木辰也	佐賀大学	理工学部	准教授	○	○	オンライン参加
53	邑瀬 邦明	京都大学	工学研究科材料工学専攻	教授	○	○	オンライン参加
54	岩橋 崇	東京工業大学	物質理工学院材料系	助教		○	オンライン参加
55	藤森貴大	昭和電工株式会社	計算科学情報センター	研究員	○	○	オンライン参加
56	山田 裕久	奈良工業高等専門学校	物質化学工学科	准教授	○	○	オンライン参加
57	板谷 寛之	金沢大学	金沢大学 理工研究域 生命理工学系	研究員	○	○	オンライン参加

No.	氏名	機関名/大学名	部局名/学部	職名/学年	9/28	9/29	参加方法
58	竹内 一輝	奈良工業高等専門学校	物質創成工学専攻	専攻科2年	○	○	オンライン参加
59	南部 典稔	東京工芸大学	工学部	教員	○	○	オンライン参加
60	張 柏	Foxconn-Sharp	SDTC	Research Scientist	○	○	オンライン参加
61	石井 良樹	兵庫県立大学	大学院情報科学研究科	特任講師	○	○	オンライン参加
62	溝口照康	東京大学	生産技術研究所	教員	○	○	オンライン参加
63	福田 敦	東京大学	生産技術研究所	技術専門職員	○	○	オンライン参加
64	本林 健太	名古屋工業大学	工学研究科工学専攻	准教授	○	○	オンライン参加
65	大井 佑莉	奈良工業高等専門学校	物質創成工学専攻	専攻科1年	○	○	オンライン参加
66	石崎 章仁	自然科学研究機構	分子科学研究所	教授	○	○	オンライン参加
67	豎山 瑛人	北海道大学大学院	生命科学院ソフトウェア専攻	博士後期課程1年	○	○	オンライン参加

分子研研究会『イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術』を終えて

防衛大学校機能材料工学科

阿部 洋

9/28~9/29(木)の2日間、岡崎コンファレンスセンターで分子研研究会をハイブリッドで開催した(対面で16名、オンラインで51名)。分子研研究会開催の発端は、2021年の第11回イオン液体討論会の遠藤先生(同志社大)の衝撃的な発表であった。結晶学会ではマテリアルズインフォマティクス(MI)を用いた結晶構造予測は盛んに行われている。しかし、イオン液体の分野ではほとんどないことに気付いた。日本のイオン液体の将来を考え、キックオフ研究会として開催に踏み切った。

『はじめに』で阿部(防衛大)が研究会の開催の趣旨と他分野とイオン液体分野[1]でのMIの状況を説明した。また、発表をファラデー・ディスカッション形式にした経緯も簡単に述べた。

『イオン液体の更なる機能開拓に必要な理論化学的手法の拡張』(森寛敏先生、中央大学)の講演は、力場フリーのフラグメント分子理論 [2] に基づく第一原理分子シミュレーション法とその拡張について懇切丁寧に解説された。「巨大系といえども相互作用した小分子の集合体である」という発想に基づくアプローチは溶液化学系においても普遍的に成り立つ。シミュレーション時間の短縮化のみならず、分子間相互作用に対する詳細なデータを与えてくれる。

『情報化学によるガス分離吸収性イオン液体の迅速探索と実験検証』(黒木菜保子先生、中央大学)では、イオン液体のCO₂吸収の応用を視野に入れたMIの利用法について説明された。MIを用いた高効率なCO₂吸収するイオン液体の探索で、単分子イオンの化学的データベースを構築した(密度汎関からカチオン 6,933 種類・アニオン 58 種類の安定構造探索・電子状態解析)。各イオンの幾何構造・電荷分布の偏りを特徴量とし、機械学習(ガウス過程回帰)を実行した。各イオンの幾何構造についての特徴量のみから作成したモデルは、実際の吸収量とは大きく異なり、電荷分布も考慮したモデルが必要であることを明らかにした [3]。

早稲田大学の畠山欽先生は、突然の講演依頼にもかかわらず快く承諾してもらった。『実験データ駆動型の情報科学による有機イオン伝導体の物性予測』では、階層構造を有するイオン液体や高分子のイオン伝導予測について、裏のお話までしてもらった(MIで陥りがちなトラップなど)。有機リチウムイオン伝導体を中心に約1万件の構造-実測伝導度を記録するデータベースを構築し、その性能を機械学習モデルで予測できることを明らかにした [4]。都築先生(横浜国大)との熱いディスカッションはファラデー・ディスカッション形式だからこそ実現したと思われる。

2日目は『イオン液体の低融点を理解する』(遠藤太佳嗣先生、同志社大)のオンライン発表から始まった。ハイブリッド開催だからこそ遠藤先生の講演が実現した。コロナが終焉してもハイブリッド開催は必要なのかもしれない。これまでの講演に加えて、新しい四級アンモニウム系イオン液体の融点の考察が聞けて、これからの発展性について確証が得られた。最後の全体討議でも遠

藤先生がオンラインで参加して、ハイブリッドでもファラデー・ディスカッション形式が可能であることが分かった。

1 日目の畠山先生に加えて、異分野の小野先生にも失礼ながら突然のメールで講演依頼をした。いろいろやり取りをしていると神戸大の持田先生との関係が分かり、期待から確信に変わった。『情報科学を用いた物性評価の自動化』(小野寛太先生、大阪大)では、MI を用いた高速で高精度かつ自動物性評価の発表がなされた。斬新な MI 活用法は、聴講者の皆さんにインパクトを与えた。異分野からの刺激はとても新鮮で、これかも異分野からのイオン液体研究分野への参入が必要になってくる。また、全体討議のときにオンラインで西川先生が小野先生に質問して、議論が深まったのは印象的だった。

全体討議では、若手研究者の北田先生(東京大)、黒田先生(金沢大)、西先生(京都大)、黒木先生(中央大)に前に座ってもらってファラデー・ディスカッション形式で中心に議論を進めた。もともと異分野融合で誕生したイオン液体研究会は新たに異分野の研究者を取り入れる土壌があり、かつ、ファラデー・ディスカッション形式の重要性を再認識した(若手研究者がどんどん提案できる研究会はどんどん発展する)。

最後に解良聡先生(分子研)から、この研究会の将来を示唆するような閉会の挨拶があった。この研究会は解良先生と秘書の神谷さん尽力によって開催までに漕ぎ着けることができた。この場を借りてお礼申し上げます。

本研究会は分子科学研究所共同利用研究(課題番号: 22IMS2302)の助成を受けたものです。

写真 1

オンサイトで集まった先生方とオンライン参加者の方々。



- [1] S. Koutsoukos, F. Philippi, F. Malaret, T. Welton, *Chem. Sci.* **12** (2021) 6820–6843.
- [2] N. Kuroki, H. Mori, *J. Phys. Chem. B* **123** (2019) 194–200.
- [3] N. Kuroki, Y. Suzuki, D. Kodama, F. A. Chowdhury, H. Yamada, H. Mori, *ChemRxiv*. (2022).
- [4] K. Hatakeyama-Sato, T. Tezuka, M. Umeki, K. Oyaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **142** (2020) 3301.

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 神戸大学

氏名 大西 洋

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	金属酸化物表面と薄膜の構造化学
開催日時	2022年9月26日～2022年9月27日
課題番号	22IMS2303
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	要旨集作成せず

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

研究会プログラム

IMS Symposium

Metal-Oxides: Structure Chemistry of Films and Surfaces

分子研研究会

金属酸化物：表面と薄膜の構造化学

The Symposium is organized in a hybrid form.

September 26, Monday, Room 301 in Institute for Molecular Science

In-face participation and real-time, online connection are available.

9月26日(月) 分子科学研究所 301 セミナールーム

対面参加またはリアルタイムでのオンライン参加が可能

15:00 (40-min talk with 20-min discussion)

Michele Riva (TU Wien) on-line presentation

<https://orcid.org/0000-0001-8303-7383>

Surface structures drive the growth of perovskite oxide films

16:00

Taketoshi Minato (Institute for Molecular Science) 湊 丈俊, in-face presentation

<https://orcid.org/0000-0002-5443-1709>

Physical properties of defects on metal oxide surfaces analyzed by scanning probe microscopy

17:00

Shingo Maruyama (Tohoku University) 丸山 伸伍, in-face presentation

<https://orcid.org/0000-0002-6608-2219>Pulsed laser deposition of compositionally graded Sr-doped NaTaO₃ thin films and their photoexcited carrier dynamics

18:00

Hiroki Uratani (Waseda University) 浦谷 浩輝, in-face presentation

<https://orcid.org/0000-0002-8411-3429>

Toward excited-state molecular dynamics analyses of metal oxide photocatalysts: computational method developments and applications

September 27, Tuesday, 9-11 am

Tour of AFM lab and UVSOR in IMS for participants interested in

希望者は AFM 実験室と UVSOR を見学

参加者リスト

所属	氏名	見学
オーガナイザーと講演者, 5 名		
IMS	Taketoshi Minato	
IMS, Kobe Univ.	Hiroshi Onishi	あり
Waseda University	Hiroki Uratani	あり
Tohoku University	Shingo Maruyama	あり
Institute of Applied Physics, TU Wien	Michele Riva	
分子研, 10 名		
IMS	Yoji Nabei	
IMS	Hiromasa Sato	
IMS	Tatsuto MOCHIZUKI	
IMS	金 成翔	
IMS	Keiichi Nakamoto	
IMS Instrument Center	Mie Kaku	
IMS	Shota Takahashi	
IMS	Tadashi Ueda	
IMS	市井智章	
IMS	熊谷崇	
国内, 16 名		
Panasonic Corp	Hironori Tsunoyama	
Nonprofitable Organization touche NPO	Bunsho Ohtani	
B.O.S.T., Kindai University	Hiroaki Nishikawa	
Tokyo Institute of Technology	Tatsuya YAJIMA	
Ehime University	Takuhiro Kakiuchi	
Tohoku University	Yuji MATSUMOTO	
National Institute of Technology, Akashi College	Susan Aspera	
Tokyo Institute of Technology	Tatsuya YAJIMA	
Tokyo Institute of Technology	Sato Aya	
Kobe University	Chew Yi Hao	あり
Kobe university	Zhebin FU	あり

KOBE UNIVERSITY	LIU MIAO	あり
Kobe University	Matsui Kyohei	あり
Kobe University	Daichi Hosokawa	あり
神戸大学理学部	柳澤瞭	あり
Kobe University	Sakata Akitsu	あり

海外, 2 名

Universidad Adolfo Ibanez	Akira Otsuki
Univeristi Teknologi PETRONAS	Masaharu Komiyama

合計 33 名

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 分子研 極端紫外光研究施設

氏名 平 義隆

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	UVSOR-III における多様な量子ビームの発生と先端利用に関する研究会
開催日時	2022年11月28日～2022年11月28日
課題番号	22IMS2351
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

8:50~9:00

趣旨説明

(分子研：平 義隆)

▶ 座長：平 義隆

9:00~9:30

UVSOR光源開発ビームラインの歴史

(広島大学 / 分子研：加藤政博)

9:30~10:00

自由電子レーザーの開発と利用・今後の展開

(京都大学：全炳俊)

10:00~10:30

UVSORでのコヒーレント高次高調波光源の開発

(秋田高専：坂本文人)

※敬称略

10:30~10:40

休 憩

▶ 座長：全 炳俊

10:40~11:10

タンデムアンジュレータによるアト秒制御ダブルパルスの発生と原子分子実験への応用

(SAGA-LS：金安達夫)

11:10~11:40

放射光の時空間構造の制御とその利用の可能性

(広島大学 / 分子研：加藤政博)

11:40~12:10

紫外円偏光照射による有機物分子のキラリティの発現に関する研究

(核融合研：小林政弘)

※敬称略

▶ 座長：加藤政博

13:30～14:00	UVSOR-IIIにおけるガンマ線源の開発と利用及び今後の展開	(分子研：平 義隆)
14:00～14:30	ニュースバル γ 線ビームラインBL01の現状	(兵庫県立大学：橋本 智)
14:30～15:00	ガンマ線を用いた原子核物理実験とその応用	(京都大学：大垣英明)

※敬称略

15:00～15:10 休 憩

▶ 座長：大垣英明

15:10～15:40	偏光検出コンプトンカメラの開発と応用	(東京大学：島添健次)
15:40～16:10	陽電子消滅法の基礎とパルス γ 線誘起陽電子発生装置への期待	(千葉大学：藤浪真紀)
16:10～16:40	原子空孔を見て発光材料への不純物添加効果を探る	(山形大学：北浦守)

※敬称略

氏名/Name	所属機関名/Affiliated Organization	職名/Title	所属先、職名、氏名情報の情報公開に関する承諾・不承諾について
加藤 政博	広島大学	教授	承諾/Consent
藤浪 真紀	千葉大学	教授	承諾/Consent
山崎潤一郎	分子研	技術職員	承諾/Consent
小林政弘	核融合科学研究所	准教授	承諾/Consent
解良聡	分子研	教授	承諾/Consent
木村 真一	大阪大学	教授	承諾/Consent
北浦 守	山形大学	教授	承諾/Consent
高橋 淳一	横浜国立大学	非常勤教員	承諾/Consent
岡野 泰彬	分子科学研究所	技術職員	承諾/Consent
谷川 貴紀	高エネルギー加速器研究機構	助教	承諾/Consent
和田 真一	広島大学	准教授	承諾/Consent
平 義隆	分子科学研究所	准教授	承諾/Consent
道志 智	大阪産業技術研究所	主任研究員	承諾/Consent
堀米 利夫	Institute for Molecular Science	技術職員	承諾/Consent
橋本 智	兵庫県立大学	准教授	承諾/Consent
川崎 平康	高エネルギー加速器研究機構	特別技術専門職	承諾/Consent
林 憲志	分子科学研究所	技術職員	承諾/Consent
金安 達夫	九州シンクロトロン光研究センター	副主任研究員	承諾/Consent
中村永研	自然科学研究機構分子科学研究所	技術職員	承諾/Consent
伊藤孝寛	名古屋大学	准教授	承諾/Consent
平川 悠人	兵庫県立大学	学部4年	承諾/Consent
湯澤勇人	分子科学研究所	技術職員	承諾/Consent
間瀬 一彦	高エネルギー加速器研究機構	教授	承諾/Consent
藪内 敦	京都大学	助教	承諾/Consent
平出 哲也	日本原子力研究開発機構	研究主幹	承諾/Consent
坂本 文人	秋田工業高等専門学校	准教授	承諾/Consent
大垣 英明	京都大学	教授	承諾/Consent
全 炳俊	京都大学	助教	承諾/Consent
島添 健次	東京大学	特任准教授	承諾/Consent
淡路 亮	千葉大学	修士1年	承諾/Consent
松野 明未	千葉大学	学生修士1年	承諾/Consent
萩原健太	分子科学研究所	特任研究員	承諾/Consent
山本 悠策	三井金属鉱業株式会社	研究員	承諾/Consent
田中 清尚	分子科学研究所	准教授	承諾/Consent
水口 あき	分子科学研究所	支援員	承諾/Consent
杉本 泰伸	分子科学研究所	特任専門員	承諾/Consent
宮本修治	大阪大学	特任教授	承諾/Consent
雨宮 健太	高エネルギー加速器研究機構	教授	承諾/Consent
高嶋 圭史	名古屋大学	教授	承諾/Consent

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 Diamond Light Source

氏名 荒木 暢

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	軟 X 線共鳴散乱・反射率 ソフトマテリアル・ソフトマターのナノ～メソスケール構造解析
開催日時	2022年11月8日
課題番号	22IMS2352
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	一般参加者はオンラインとし、講演者（海外を含む2名を除き）と関係者及び一部分子研の参加者は現地参加で開催した。

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

参加者リスト

	氏名/Name	所属機関名/Affiliated Organization	部局名/Division	職名/Title
1	Cheng Wang	Lawrence Berkeley National Laboratory	Advanced Light Source	Staff Scientist
2	宮田 登	総合科学研究機構	中性子科学センター	副主任研究員
3	三田 一樹	総合科学研究機構	新事業展開部	次長
4	荒木 暢	Diamond Light Source	Physical Science	Senior Beamline Scientist
5				
6	中島 健次	J-PARCセンター	Materials & Life Science Division	研究者
7				
8	福田 敦夫	The University of Dublin, Trinity College Dublin	Department of Electronic and Electrical Engineering	Visiting Professor
9	三輪 祥多郎	TOYO TIRE株式会社	中央研究所 第一研究部	研究員
10				
11	赤井 俊雄	三菱ケミカル株式会社	分析物性研究所	主任研究員
12	小島優子	三菱ケミカル株式会社	分析物性研究所	主幹研究員
13				
14	長谷川 龍一	三菱ケミカル株式会社	分析物性研究所	所長
15	奥田 浩司	京都大学	工学研究科 材料工学専攻	教授
16	宮崎 司	京都大学	産官学連携本部	特定教授
17	高西 陽一	京都大学	大学院理学研究科	准教授
18	金子房恵	住友ゴム工業株式会社	分析センター	主査
19	和泉 篤士	住友ベークライト株式会社	コーポレートエンジニアリングセンター	主幹
20	太田 和親	信州大学	繊維学部	名誉教授
21	山根 宏之	光科学イノベーションセンター	ビームライン部	部長
22	渡辺 義夫	公益財団法人 科学技術交流財団	あいちシンクロトロン光センター	主席研究員
23	和達 大樹	兵庫県立大学	大学院理学研究科	教授
24	原田哲男	兵庫県立大学	高度産業科学技術研究所	准教授
25	山川進二	兵庫県立大学	高度産業科学技術研究所	助教
26	中本敦啓	兵庫県立大学	工学研究科 材料・放射光工学専攻	修士1年
27				
28	櫻井 和朗	北九州市立大学	国際環境工学	教授
29	楊 文麒	北海道大学	大学院・生命科学院	博士2年
30				
31	青木健太郎	北陸先端科学技術大学院大学	先端科学技術研究科	助教
32	山本 勝宏	名古屋工業大学	大学院工学研究科	准教授
33				
34	犬飼 海洋	名古屋工業大学大学院	工学専攻 創造工学プログラム	修士1年
35	田中 慎一郎	大阪大学	産業科学研究所	准教授
36	清水 洋	奈良先端科学技術大学院大学	先端科学技術研究科 物質創成科学領域	特任教授
37				
38	杉島 明典	富士フイルム(株)	解析技術センター	研究員
39	彦坂泰正	富山大学	教養教育院	教授
40				
41	谷田 肇	日本原子力研究開発機構	物質科学研究センター	技術副主幹
42	熊田高之	日本原子力研究開発機構	物質科学研究センター	主任研究員
43	大野 正司	日産化学株式会社	物質科学研究所 物質解析研究部	主席研究員
44				
45				
46	近藤 祐一	株式会社日東分析センター	炭素解析技術部	主任技師
47	原田 雅史	株式会社豊田中央研究所	分析研究領域	主任研究員
48				
49	細川 伸也	熊本大学	産業ナノマテリアル研究所	特任教授
50				
51	犬飼 学	理化学研究所	バトンゾーン研究推進プログラム 水素エネルギー ストレージ技術研究チーム	研究員
52	荒岡 史人	理化学研究所	創発物性科学研究センター ソフトマター物性研究 チーム	チームリーダー
53	三浦 真紀子	矢崎総業株式会社	技術研究所	リーダー
54	横山利彦	自然科学研究機構	分子科学研究所	教授
55	山本 航平	自然科学研究機構	分子科学研究所	助教
56	杉本 泰伸	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	特任専門員
57	岩山 洋士	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	助教
58	中村永研	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
59	太田紘志	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
60	山崎潤一郎	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
61	酒井 真弘	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員

	氏名/Name	所属機関名/Affiliated Organization	部局名/Division	職名/Title
62	林 憲志	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
63	解良 聡	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	教授
64				
65	湯澤勇人	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
66	萩原 健太	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	特任研究員
67	矢野 隆行	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
68	近藤 直範	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	技術職員
69	田中 清尚	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	准教授
70	松井文彦	自然科学研究機構	分子科学研究所 極端紫外光研究施設	教授
71	中村 敏和	自然科学研究機構	機器センター	チームリーダー
72	杉本敏樹	自然科学研究機構	物質分子科学研究領域	准教授
73	亀高 愛	自然科学研究機構	研究力強化戦略室	URA
74	藤井 健太郎	量子科学技術研究開発機構	次世代放射光施設整備開発センター	上席研究員
75	阿部 洋	防衛大学校	機能材料工学科	教授
76	岡 俊彦	静岡大学	理学部物理学科	准教授
77	大東 琢治	高エネルギー加速器研究機構	物質構造科学研究所	准教授
78	山田 悟史	高エネルギー加速器研究機構	物質構造科学研究所	准教授

軟 X 線共鳴散乱・反射率

Resonant Soft X-ray Scattering and Reflectivity

2022 年 11 月 8 日 (火)

8th November, 2022

分子科学研究所

Institute for Molecular Science

軟 X 線共鳴散乱・反射率/Resonant Soft X-ray Scattering and Reflectivity

11 月 8 日(火)/Date: November 8th

タイムスケジュール	タイトル	講演者(敬称略)
10:00 - 10:10	<i>Welcome & Introduction</i>	荒木 暢 (Diamond Light Source)
10:10 - 11:00	<i>Keynote Lecture</i> Probing Morphology and Chemistry in Complex Soft Materials with In Situ Resonant Soft X-r	Cheng Wang (Advanced Light Source)
11:00 - 11:15	<i>Break</i>	
11:15 - 11:40	ニューズバルにおけるフォトレジストの軟 X 線共鳴 散乱/反射率測定	原田哲男 (兵庫県立大学)
11:40 - 12:05	UVSOR および Photon Factory における共鳴軟 X 線散 乱装置の開発	岩山洋士 (分子科学研究所)
12:05 - 12:30	軟 X 線反射率/吸収分光による wet 環境対応薄膜解析 装置の検討 ~中性子や陽電子を組み合わせたマルチプローブ解析を目指して	山田悟史 (高エネルギー加速器研究機構)
12:30 - 13:30	<i>Lunch</i>	
13:30 - 13:55	Tender X-ray 領域での合金の ASAXS 測定	奥田浩司 (京都大学)
13:55 - 14:25	BL15A2 におけるテンドー X 線による散乱・反射率法 による高分子構造解析	山本勝宏 (名古屋工業大学)
14:25 - 14:50	中性子を用いた固体高分子形燃料電池の解析	原田雅史 (豊田中央研究所)
14:50 - 15:05	<i>Break</i>	
15:05 - 15:30	共鳴軟 X 線散乱による液晶相精密構造解析への試み	高西陽一 (京都大学)
15:30 - 15:55	屈曲液晶における超分子カイラル多型ナノ構造	荒岡史人 (理化学研究所)
15:55 - 16:20	DDS ナノ粒子の構造解析	櫻井和朗 (北九州市立大学)
16:20 - 16:30	<i>Break</i>	
16:30 - 17:10	<i>Discussion</i>	
17:10 - 17:15	<i>Closing</i>	解良 聡 (分子科学研究所)

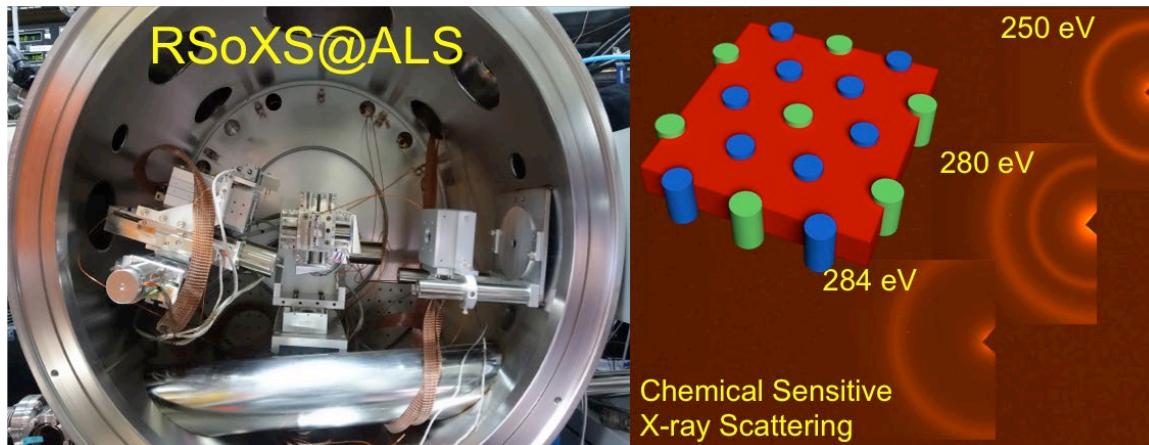
※色塗りは分子研 研究棟 201 号室にて現地講演

Probing morphology and chemistry in complex soft materials with *in situ* resonant soft x-ray scattering

Cheng Wang

Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Lab

Small angle scattering methodologies have been evolving at fast pace over the past few decades due to the ever-increasing demands for more details on the complex nanostructures of multiphase and multicomponent soft materials like polymer assemblies and biomaterials. Currently, element-specific and contrast variation techniques such as resonant (elastic) soft/tender x-ray scattering, anomalous small angle x-ray scattering, and contrast-matching small angle neutron scattering, or combinations of above are routinely used to extract the chemical composition and spatial arrangement of constituent elements at multiple length scales and examine electronic ordering phenomena. It will be presented in this talk some recent advances at the Advanced Light Source on characterizing structure and chemistry of complex soft materials, which often contain multi-components with a wide range of length scales and multiple functionalities, where novel resonant scattering approaches have been demonstrated to decipher a higher level of structural complexity that correlates to functionality. With the advancement in correlative analysis with multimodality, high-throughput and autonomous experiments would open a new paradigm of material research. Further development of resonant x-ray scattering instrumentation with cross platform sample environments will enable multimodal in-situ/in-operando characterization of the system dynamics with much improved spatial and temporal resolution.



[1] Zhong, W. *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter **2021**, 33 (313001)

[2] Yang, Y. *et al.* J. Am. Chem. Soc. **2022**, 144, 20, 8927–8931

ニュースバルにおけるフォトレジストの 軟X線共鳴散乱／反射率測定

Resonant X-Ray Scattering and Reflectivity Measurements of EUV Photoresist
at NewSUBARU Synchrotron Light Facility

原田哲男

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

Tetsuo Harada

LASTI, University of Hyogo

極端紫外線(EUV)リソグラフィーは、半導体の量産技術として2019年より利用が開始された。現在はハーフピッチ16 nmの線幅を有する回路への適用だが、5年後にはハーフピッチ10 nmへの適用が検討されている。このような微細パターンではフォトレジスト(以下、レジスト)のアスペクト比の制限より、レジスト膜厚は20 nm程度まで薄膜化する。膜厚が薄くなるとEUV透過率が高くなり、レジストにて吸収される光子数が減る。少ない光子数での露光においては、レジスト中の官能基のばらつきがパターン線幅のばらつきに大きな影響を与える。そのため、均質なレジストが求められる。また、薄膜化により表面層や基板界面付近の下層の占める割合が多くなる。特に基板界面付近の下層には、レジスト本体とは特性の違う層が分離していることが知られている。この分離層は、パターン倒れや下層におけるパターン線幅ばらつきの悪化などを引き起こす。そのため、微細パターンではレジスト材料自体のばらつきを抑えることはもちろん、官能基の極性の偏りによる官能基の局在化などを抑える必要がある。

このような官能基の局在化や相分離は、硬X線によるX線反射率法やX線散乱法ではコントラストがつかず、均一な膜として評価される。そこで我々は軟X線共鳴散乱法(Resonant Soft-X-ray Scattering: RSoXS)と軟X線共鳴反射率法(RSoXR: Resonant Soft-X-ray Reflectivity)を、炭素K吸収端近傍付近の共鳴吸収ピーク付近で用いてレジストを評価した。測定例をFig. 1に示す。散乱測定によりレジスト中の官能基の2次元的不均一性(局在)を評価し、反射率測定により界面に存在する分離層を評価した。本講演では放射光施設ニュースバルにおける、このようなRSoXS(透過型と反射型)とRSoXRによるレジスト評価の取り組みについて紹介する。

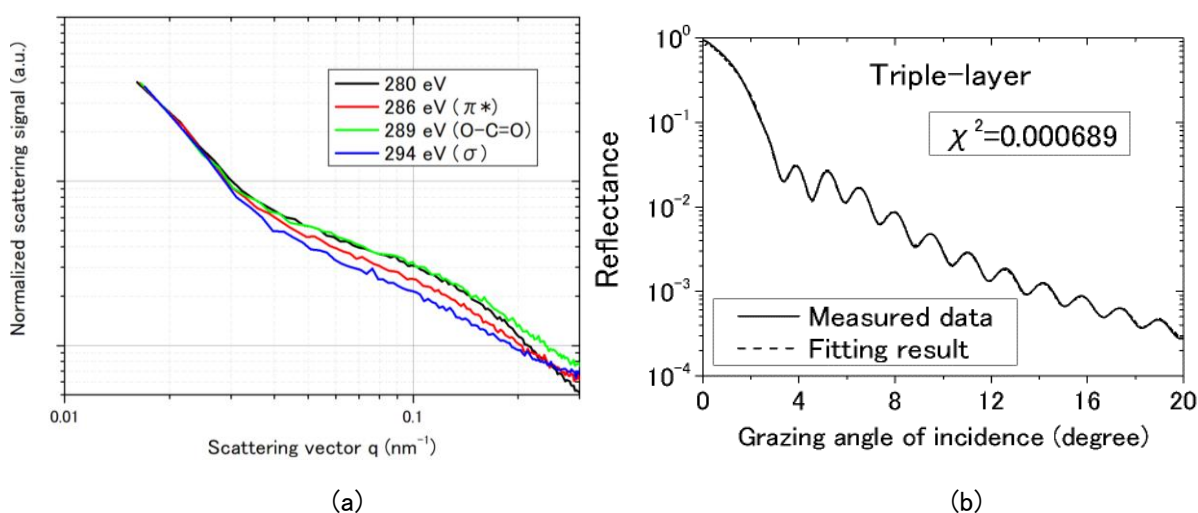


Fig. 1: レジストの(a) 透過によるRSoXS結果と(b) 287.1 eVでのRSoXR測定結果.

- [1] Jun Tanaka, *et al.*, J. Photopolym. Sci. Technol. **32**, 327 (2019).
- [2] Takuma Ishiguro *et al.*, J. Photopolym. Sci. Technol. **32**, 333 (2019).
- [3] Atsunori Nakamoto *et al.*, J. Photopolym. Sci. Technol. **35** (2022) To be published.

UVSOR および Photon Factory における共鳴軟 X 線散乱装置の開発

Development of Resonant Soft X-ray Scattering Equipment at UVSOR and Photon Factory

岩山 洋士^{1,2}

¹ 分子研 UVSOR、² 総研大

Hiroshi Iwayama^{1,2}

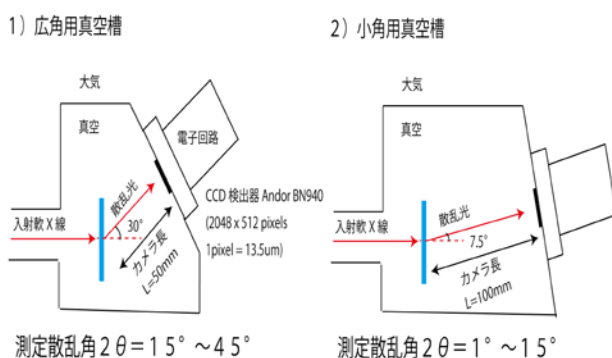
¹UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ²The Graduate University for Advanced Studies

共鳴軟 X 線散乱法は、炭素、窒素や酸素などの軽元素の K 殻吸収端、また鉄やコバルトなどの遷移金属の L 殻吸収端近傍の内殻共鳴過程を利用した元素・官能基・分子配向選択性を有する新しいメゾスコピック領域の構造解析手法である。従来の小角 X 線散乱で用いるような Cu K α 波長 0.15nm の X 線などに比べて、共鳴軟 X 線散乱では炭素 K 殻吸収端などにおいては非常に長波長の波長 4nm 程度の軟 X 線を用いる。そのため、同じ空間スケールを観測する場合、X 線小角散乱と比較して軟 X 線散乱では散乱角度 2θ は非常に大きくなり、カメラ長を 3m から 0.1m 程度に小さくできる利点がある。一方で、数 nm~数 100nm の構造を観測するためには、散乱角度 2θ は 1° から 50° 近くまで幅広く観測する必要がある。

我々は、まず UVSOR BL3U において ICF152 フランジ固定の CCD 検出器(Andor 社製 DO940P-BN)を用いて軟 X 線散乱装置を作成した。図1に示したように本検出真空槽はカメラ長 100mm および角度 15° と、カメラ長 50mm と角度 30° の2つの真空層を使い分けることで、散乱角度 2θ は 0° から 45° まで対応可能である。共同研究者の協力によって、液晶分子を対象として、数 10nm 周期のらせん構造の観測など、従来の X 線小角散乱法では観測できなかった構造計測に成功した。

上記の散乱装置では、小角側 ($0^\circ \sim 15^\circ$) と広角側 ($15^\circ \sim 45^\circ$) で真空槽・サンプルホルダーなどを切り替える必要があり、温度依存性を計測する場合に装置切り替えは不都合であった。そこで、現在 UVSOR と Photon Factory との共同事業として、Photon Factory の共同研究者が開発を進めている in-vacuum CMOS 検出器を用いた軟 X 線散乱装置の開発を行っている。本装置では、真空槽内で検出器が散乱角 2θ 方向に回転可能であり、幅広い散乱角度を1台の装置で観測できるようになる。また本測定器には偏光顕微鏡の機能を有しており、加熱中の試料状態などを確認しながら測定できる特徴がある。現在、図2のように設計が終わり製作に取り掛かっている。

本講演では、UVSOR で実働中の軟 X 線散乱装置および UVSOR および Photon Factory との共同開発中の散乱装置の2つについて、主に装置面について重点をおいて説明する。



2つを組み合わせることで、 $2\theta = 1^\circ \sim 45^\circ$
 $\rightarrow d = 300\text{nm} \sim 6\text{nm}$ ($q = 0.02\text{nm}^{-1} \sim 1\text{nm}^{-1}$) @ $\lambda = 4.3\text{nm}$ (285eV)

図1. UVSOR におけるカメラ角度固定型真空槽

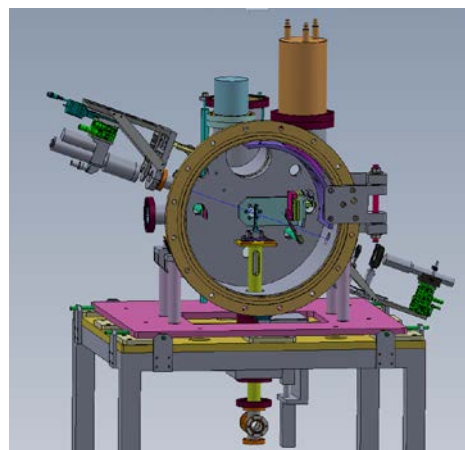


図2. In-vacuum CMOS 検出器回転型真空槽

軟 X 線反射率/吸収分光による wet 環境対応薄膜解析装置の検討

Concept of thin film analysis instrument with soft x-ray reflectometry and absorption spectroscopy under wet conditions

山田悟史^{1,2}

¹KEK CIQuS、²総研大

Norifumi L. YAMADA^{1,2}

¹Center for Integrative Quantum Beam Science, High Energy Accelerator Research Organization,

²The Graduate University for Advanced Studies

中性子線は X 線とほぼ同様のサブ nm から数 nm の波長を有しており、その干渉を利用することでソフトマターが形成するナノ構造の観察に用いられている。演者は大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)に設置された中性子反射率計 SOFIA の装置担当として、長い間中性子線を用いた薄膜構造解析の研究に携わってきた。中性子線の特徴の一つが「同位体を区別できる」性質で、ソフトマターにおいては着目したい箇所を重水素化することによってコントラストをつける「重水素化ラベリング」法は他のプローブには無い特徴として広く用いられてきた。しかし、重水素化物が市販されていない物質に適用することは難しい上、市販されていたとしてもその費用は一般的に高い点が大きな問題である。これに対し、異常分散を用いたコントラスト変調は費用がかからないという大きなメリットがあり、特に軟 X 線領域における C, N, O の吸収端が活用できれば、ソフトマターへ適用する上で非常に大きなアドバンテージとなる。一方、中性子線には透過率が高いという特徴もあり、水や有機溶媒に浸した状態で基板側からビームを入射し、基板界面に作成した試料の反射率測定を行うことが可能である。この点に関しては軟 X 線の低い透過率は致命的な問題であり、うまく相補利用することが望ましいといえる。

以上のような背景により、演者は軟 X 線を用いた有機薄膜の構造解析に興味を持っていたが、同時に「難しそう、試料の制約が大きい」というイメージも持っていた。また、近年は「水や溶媒などを含む wet な環境でも測定できるらしい」という話も知識として知っていたが、元々持っているイメージというのはなかなか抜けないもので、敷居の高さを感じ続けていた。転機となったのは現在の所属である量子ビーム連携研究センターへの異動で、中性子だけでなく、複数の量子ビームを組み合わせる研究を推進することが本務となった。これを機に軟 X 線について本格的に情報収集を開始した所、非常に面白く、早速自分の研究用に反射率と吸収分光の測定が可能な装置を製作することにした。この装置をデザインする上で重視したポイントは「気軽に、簡単に、マイルドな環境で」測定できるようにする事で、演者自身が持っていたネガティブなイメージを覆すことによって、多くのソフトマター研究者を惹きつけることを目指している。具体的には

- ✓ 超高真空を使わず「手軽に」軟 X 線の反射率/吸収分光実験を可能にする
 - 窒化シリコン窓を用いて蓄積リングと分離し、試料周りは低真空でも測定可能にする
 - 複数試料を設置できるようにし、試料の交換回数を減らすことで効率化を図る
- ✓ 真空を嫌う試料や水/有機溶媒を吸着する試料のために「wet 環境」での実験を可能にする
 - 窒化シリコン窓を用いたチャンバーを用い、試料周りを密閉空間にする
 - ガスフローできるようにし、外部から湿度制御したガスを導入できるようにする
- ✓ 蛍光により液体の最表面における組成を評価するために「全反射 NEXAFS」を可能にする
 - ミラーでビームに下向きにし、液体表面に浅い角度でビームを入射できるようにする
 - CCD 等の二次元検出器を取り付け、取り出し角依存性から深さ分解分析を可能にする

といったことを実現したいと考えており、今年度中に主要なコンポーネントが完成する予定である。

本講演では、上記の軟 X 線薄膜解析装置について検討中のデザインを報告すると共に、具体的に検討している測定試料とその狙いについて紹介する予定である。

Tender X-rays 領域での合金の ASAXS 測定

Anomalous small-angle scattering of alloys in tender X-rays region

奥田浩司¹ 間瀬一彦²、北島義典²、為則雄祐³

¹京大工、²KEKPF、²JASRI

Hiroshi Okuda¹ Kazuhiko Mase², Yoshinori Kitajima² and Yusuke Tamenori³

¹Dept. of Materials Science and Engineering, Kyoto University, ²Photon Factory, KEK,

³JASRI, SPring-8

軽金属構造用合金は車輛・航空構造材などの軽量化などのエネルギー有効利用の観点から高強度・軽量材料の開発がすすめられている。析出強化などのナノ組織制御の評価には小角散乱などの散乱測定が利用されるが、異常分散効果の利用には K 吸収端が 1.3keV から 2keV の領域にあるという技術的困難があり、真空中での測定が必要である。我々は実用上重要である Al-Mg-Si 合金の析出構造を調べるため、第一ステップとして Al-Mg 合金の定量測定に取り組んだ。以前の P[1]および Si[2]吸収端での異常 AGISAXS 測定では相対的な散乱強度変化の測定での解析が可能であったが、Al-Mg-Si 合金について Al と Mg の吸収端での強度変化を比較するためには異なる吸収端での強度を比較する必要があるためである。

検出は入射光強度は上流の金属メッシュおよび SX 用 Photo ダイオードを用いた。散乱強度は 2:1 縮小光学系のファイバーオプティクスと蛍光体による CCD 撮像をおこなった。蛍光面での有効露光範囲は約 5cm 角である。強度規格化は標準試料として Glassy Carbon を、1 次標準として A NL (Ilavsky ら) による標準 GC 試料を、2 次標準としてニラコ社製の GC を研磨処理により Tender 領域での適当な透過率に薄膜化したものを使用した。1.3keV 領域での GC の厚さは 20 μm 程度で十分であり、機械研磨によって到達可能な領域であり、強い散乱が得られることから使いやすい標準試料であると評価できる。図 1 は Al-Mg 合金の 2 次元小角散乱像の例と、散乱強度の異常分散による変化である。規格化後の散乱強度より Al₃Mg 相の状態図(固溶限の位置)を求めたところ、実験的に得られている母相 (Al) 側の固溶限、計算により予測されている Al₃Mg 析出物側の相境界と良い一致を示すことがわかった[3]。以上の結果から Tender 領域での ASAXS の定量化のための強度標準物質として、GC は散乱強度、真空や照射に対する安定性など多くの面で適した材料であると考えられる。また、絶対値としての散乱強度規格化が実現したことから、複数吸収端間の強度比較が必要な 3 元系への適用を今後進める予定である。

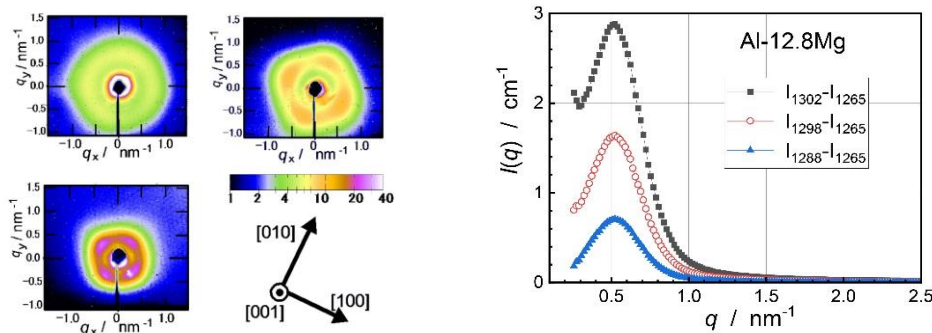


Fig. 1: Al-Mg 合金中の準安定ナノ析出物による小角散乱 (Mg 吸収端)

[1] H.Okuda et al., JJAP 53, 05FH02 (2014)

[2] H.Okuda et al., J.Appl.Cryst. 45, 119 (2012)

[3] K.Aoyama et al., JJAP 61, 070915 (2022).

BL15A2 における tender X 線による散乱・反射率法による 高分子構造解析

Nano-structure of Polymer Film Analyzed by Small Angle Scattering and Reflectivity
Utilizing Tender X-rays at BL15A2 in PF

山本勝宏¹、高木秀彰²、斎藤樹¹、小野祐暉¹、小林大記¹

¹名工大院工、²KEK

Katsuhiro Yamamoto¹, Hideaki Takagi², Itsuki Saito², Yuki Ono² and Hiroki Kobayashi²

¹Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

1. はじめに

tender X 線 (1-5keV) 領域には生物・生体や機能性高分子材料に重要な元素であるリン、硫黄、ナトリウムなどの K 吸収端が含まれる。この元素特有の X 線の吸収端近傍での共鳴散乱・反射率法をもちいることにより構造解析における情報量は飛躍的に増え、元素や構成成分選択的な局所構造に加え、特定元素の化学状態解析も可能となる。実験事例もいくつか報告されており、軟 X 線領域を活用する散乱法・反射率の開拓によって、埋没していた構造情報を直接引き出せる手法により多成分系高分子材料の構造解析に新たな道を拓くと思われる。我々が取り組んだ tender X 線を用いた構造解析のいくつかその事例を紹介する。ビームラインは KEK PF BL15A2 で行っている。

2. 斜入射小角散乱と tender X 線[1-3]

薄膜試料(厚み数 10 ~ 数 100nm)の内部構造解析において斜入射小角散乱法(GISAXS)が有効な手段である。試料表面すれすれに X 線を入射し、ある入射角 α_i (表面と入射 X 線のなす角)で X 線を試料内部へ侵入させ、試料からの散乱を観測する。試料表面からの X 線侵入長 Λ は、X 線エネルギーおよび入射角に依存する。そのため低エネルギーになるほど侵入深さの制御が容易となる。これは X 線屈折率の実部 δ が大きく臨界角 $\alpha_c \sim \sqrt{2\delta}$ が大きくなることと、屈折率虚部 β が大きく吸収効果の影響を受けることによる。臨界角が大きいことは、試料表面のうねりなどに鈍感になる点でも有用である。表面からの深さ解析の定量性は、ブロック共重合体のシリンダー状マイクロドメインの配列格子定数のひずみが膜表面近傍と内部で異なることを評価した。

3. 反射率測定と tender X 線

薄膜の構造解析として tender X 線反射率測定の実施例を示す。試料は PS とポリホスホン酸(PVPA)からなる二層膜フィルムをシリコン基板上に製膜した。結果を図 1 に示す。PVPA 薄膜(リン)の吸収端 2145eV とそこから離れた 2200eV の X 線で測定した反射率プロファイルは全く異なることが分かる。試料の構造は不変であるので、散乱長(SLD)のみの変化で反射率プロファイルを説明できる。

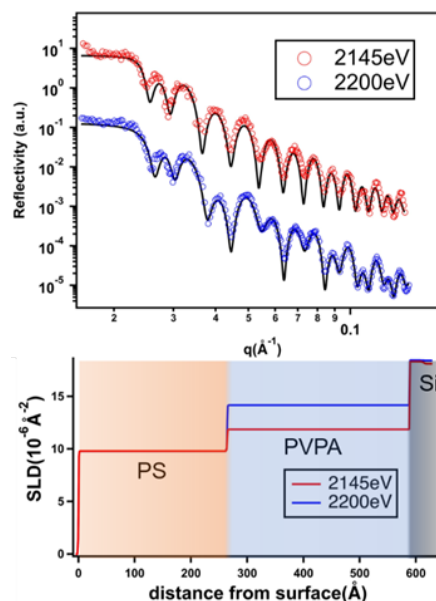


Fig. 1. シリコンウエハ上の PS/PVPA 二層膜フィルムで得られたリン吸収端近傍での tender 反射率プロファイル(上). 下は反射率プロファイルを再現するために用いた X 線 SLD (実部) プロファイル。

[1] K.Yamamoto et al. *Macromolecules* 48(22), 8190-8196, 2015

[2] K.Yamamoto et al. *Langmuir* 32(15), 3737-3745, 2016

[3] K.Yamamoto et al. *Journal of Applied Physics* 120(14), 142119, 2016

中性子を用いた固体高分子形燃料電池の解析

Neutron Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells

原田雅史¹, 高田慎一², 岩瀬裕希³, 青木裕之^{2,4}, 山田悟史⁴

¹豊田中研, ²原子力機構, ³総合科学研究機構, ⁴高エネ機構

Masashi Harada¹, Shin-ichi Takata², Hiroki Iwase³, Hiroyuki Aoki^{2,4}, Norifumi L. Yamada⁴

¹Toyota Central R&D Labs., Inc., ²JAEA, ³CROSS, ⁴KEK

固体高分子形燃料電池(PEFC)が水素を燃料として発電するとき、電気化学反応が生じているのは触媒層とよばれる多孔体である。触媒層は白金などの触媒ナノ粒子を担持したカーボン粒子(Pt/C)とプロトンを伝導するフッ素系の高分子(アイオノマ)で構成されており、空気極の触媒層では酸素がプロトンと電子で還元されて水が生成している。酸素の還元反応はPEFCの出力に大きな影響を及ぼし、Pt/Cに対するアイオノマの被覆構造に依存すると考えられるので、アイオノマ構造は様々な手法で解析されている。しかし、電子顕微鏡では平均情報を得るのが困難で、硬X線ではカーボンとアイオノマのコントラストが小さい。そこで、本稿では、PEFCの触媒層に中性子を応用した結果を紹介し、軟X線に対する期待を述べる。

まず、コントラスト変調小角中性子散乱法により、触媒層におけるアイオノマをPt/Cに対して均一に吸着したものと不均一に析出したものの2種類に切り分けた例を示す[1]。触媒層の空隙をH/D比が異なる液体で満たすことで中性子に対するコントラストを変調し、アイオノマとPt/Cに由来する散乱を分離した。Fig. 1のように、吸着の厚さや析出の量を評価することができた。

次に、ダブルコントラスト中性子反射率法によって、アイオノマとPt/Cの界面構造をモデル薄膜で評価した例を示す[2, 3]。湿度(80%RH)をH₂OとD₂Oで与えたときの散乱長密度プロファイルの差からアイオノマとそこに含まれる水の分布を区別した。Fig. 2のように、Ptとの界面ではCの場合より、アイオノマの濃度が高くなることを明らかにした。

我々は、HとDが中性子に対して異なる散乱長をもつことを利用して、触媒層におけるアイオノマの被覆構造を解析してきた。一方、軟X線ptychographyにより、アイオノマに含まれるFに着目して15nmの空間分解能で観察した画像が報告されている。軟X線では元素・官能基・分子配向によるコントラストを活用できるので、散乱と反射率でも従来手法では見られなかったものを見て、より高度な触媒層設計を実現したい。

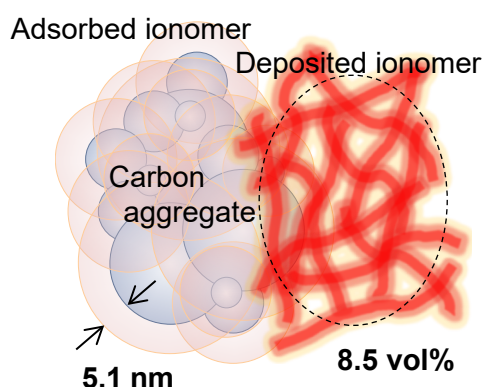


Fig. 1: Coating model of adsorbed and deposited ionomer in a catalyst layer.

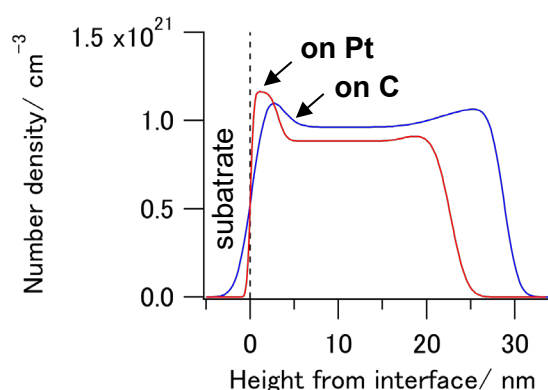


Fig. 2: Depth profile of ionomer number density on a substrate at 80% RH.

謝辞 本研究の中性子実験は J-PARC で行い、関係各位の多大な御協力を得た。

[1] M. Harada *et al.*, ACS Omega, **6** 15257–15263 (2021).

[2] M. Harada *et al.*, Chem. Lett., **48** 51–54 (2019).

[3] K. Ito *et al.*, Langmuir, **36** 12830–12837 (2020).

共鳴軟X線散乱による液晶相構造解析への試み

The Structure Analysis of Liquid Crystals by Resonant Soft X-ray Scattering

高西陽一¹、荒岡史人²、岩山洋士³

¹京都大、²理研 CEMS、³分子研 UVSOR

Yoichi Takanishi¹, Fumito Araoka² and Hiroshi Iwayama³

¹Kyoto University, ²RIKEN Center for Emergent Matter Science, ³UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science

液晶をはじめとするソフトマターの特徴としては、自発的な組織化による階層構造が挙げられ、それに起因して様々な特性が発現し、機能性材料などに広く利用されている。従ってメゾスケールの構造および発現機構の理解は、これまでにない性能を備えた材料・構造を創生できる可能性につながる。構造解析としてはX線散乱・回折が一般的だが、非共鳴X線散乱では系の電子密度を一般にはスカラー量で取り扱うので、例えば図1のような層構造をもつスメクチック液晶の構造は、層法線方向の電子密度に差がないため左右の傾きの違いが判別できない。

共鳴X線散乱は特定の元素の電子の結合エネルギー(吸収端エネルギー)に入射X線エネルギーを合わせることで、周囲の環境による電子雲のわずかな異方的な変化に敏感になり散乱を感受率テンソルで表現でき、結果系の対称性を反映して、本来禁制であった散乱(回折)ピークが出現し、区別することができる。これまで我々は高エネルギーによる共鳴散乱を行ってきた[1]が、特定の共鳴元素を持った化合物に限られていた。そこでこの測定手法をより多くのソフトマターへ応用するため、炭素原子のK-edge吸収端エネルギーに相当する軟X線共鳴散乱を着手したので、その成果の一端を報告する。図1は最初に観測した軟X線共鳴散乱で、入射X線のエネルギーが炭素原子のK-edge吸収端エネルギーに一致している場合、図1(c)に示すような2層周期構造の構造周期に対応した共鳴ピークが観測されている。詳細は当日報告する。

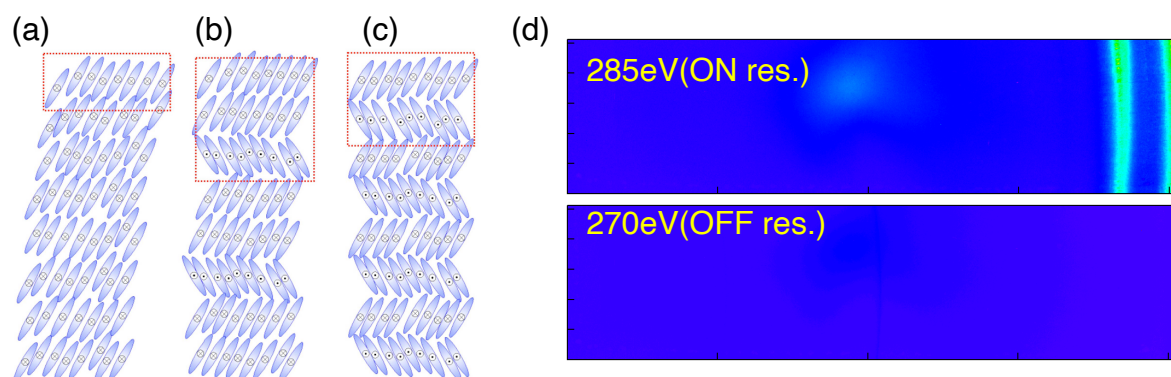


Fig. 1: Molecular Arrangement of (a) ferrielectric SmC*, (b) ferrielectric and (c) antiferrielectric SmC_A*. (d) Soft X-ray Scattering profiles of (c) at the incident X-ray energy with 285eV (upper) and 270eV (lower). Resonant peaks correspond to the bilayer structures of (c).

[1] Y. Takanishi, A. Iida, N. Yadav, A. D. L. Chandani Perera, A. Fukuda, M. A. Osipov, and J. K. Vij, Phys. Rev. E(Rapid com.) **100**, 010701-1-6 (2019)

屈曲液晶における超分子キラル多型構造の溶媒誘起転移

Solvent-Induced Transition of Polymorphological Chiral Supermolecular Architectures
in a Bent-Core Liquid Crystal Dimer

荒岡史人¹、レバンコア^{1,2}、岩山洋士³、高西陽一⁴

¹理研 CEMS、²東理大、³分子研 UVSOR、⁴京都大

Fumito Araoka,¹ Khoa V. Le,^{1,2} Hiroshi Iwayama,³ and Yoichi Takanishi⁴

¹RIKEN Center for Emergent Matter Science, ²Tokyo University of Science, ³UVSOR Synchrotron Facility, Institute for Molecular Science, ⁴Kyoto University

屈曲分子液晶は、分子自体はカイラルでないにもかかわらず、カイラル構造を持った相を自発形成する[1]。こうしたカイラルな相の中でも特に知られる B4 相は、時には数ミリサイズの巨大分掌ドメインとして偏光顕微鏡で観察できる。最近では、同じような光学組織を呈する B4 相でも、似て非なる 2 つのナノ構造状態があることが明らかとなっている。一つは数十～数百 nm の周期を持った螺旋構造体が空間を埋めたヘリカルナノフィラメント(HNF)と呼ばれる状態、もう一つはスポンジ状の簀が立ったような構造によるダークコングロマリット(DC)と呼ばれる状態である。しかし、X 線回折によればいずれも分子が傾いて配列したスメクチック層構造が本質であり、HNF、DC の 2 つの状態がどのような物理的性質で隔てられているのかははっきりとはわかっていない。本研究では、屈曲ダイマー液晶(12OAz5AzO12)をネマチック溶媒(ZLI-2293)と混合させることで、その混合比とともに DC から HNF に構造転移することを発見した。また、さらなる溶媒混合により、第 3 の状態としてマカロニのような中空チューブ構造へと転移することが新たに発見された。

まず、SEM による直接観察により構造転移を確認した(図 1 左)。この結果からは、溶媒の混合比が増し相分離すると、界面エネルギーが変化するとともに、捻れるための空間が生じて DC から HNF への構造転移が起きることが予想できる。しかしながら SEM 観察は真空中で行うため、ネマチック溶媒が昇華することを防がねばならず、そのために試料を分割・洗浄しており、構造を正しく保持しているかはわからない。一方、このような構造は電子密度の空間変化をほとんど伴わず通常の X 線では捉えられないため、炭素 K 端共鳴 X 線散乱(UVSOR BL3U)による解析が役立つはずである。図 1 右に示す通り、混合比とともに共鳴散乱信号の変化が捉えられ、転移を非破壊で捉えることができた。本研究で特に興味深いのは、螺旋構造を持たない DC においても信号が観測できたことである。恐らくは、電子密度のゆらぎを伴わない分子配向の連続的な周期変形構造によるものと考えている。一方、中空チューブでは散乱信号は消失した。したがって、共鳴 X 線散乱により SEM では困難な溶媒中に分散したナノ構造、特に液晶による構造を捉えることができることが立証できた。今後は、この溶媒誘起転移の連続性のほか、過熱下での振る舞いについて調べる予定である。

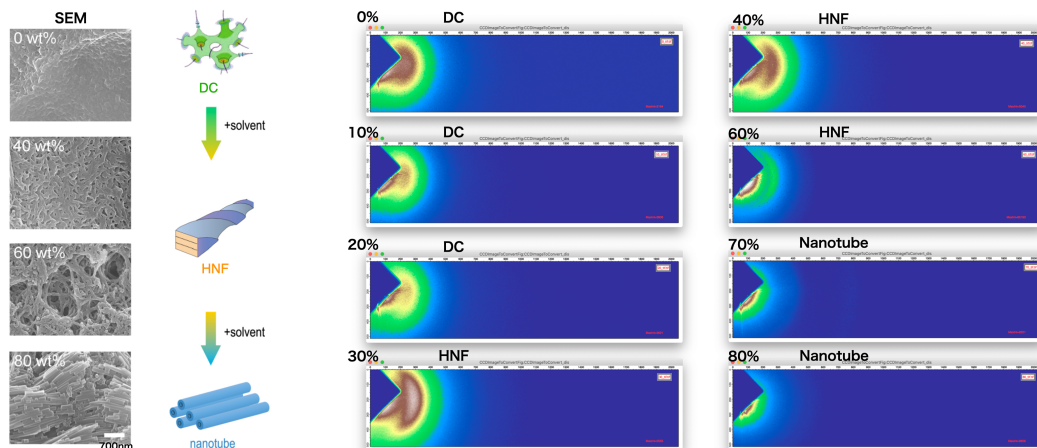


Fig. 1: Solvent-induced structural transition; (L to R) SEM, schematic structures, RSoXS patterns.

[1] H. Takezoe and Y. Takanishi, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 597 (2006).

DDS ナノ粒子の構造解析

Characterizing Self-Assembled Nanoparticles of Drug Delivery by use of Solution Scattering

櫻井 和朗

北九州市立 環境技術研究所

Kazuo Sakurai

Department of Chemistry and Biochemistry, The University of Kitakyushu,

生理活性物質が nm の構造に組み込まれていて、構造自体が薬理活性を決定しているような粒子をナノメディシン(NMD)と呼ぶ。NMD の FDA への申請が年率10%以上で増加している事からも分かるように、NMD の開発は注目されている分野である。2020年8月に siRNA を組み込んだ Alnylam の低分子リポゾーム製剤が FDA で初めて承認され、コロナウイルスのワクチンは数種類の脂質に mRNA を内包した NMD である。

薬の安全性保障において、製品が検査に合格した物と同じであること:「同等性の保証」は根幹となる大切な事項である。薬のレギュラトリーサイエンスは「同等性」と安全性の証明のためにあると言っても過言ではない。低分子化合物の化学的な「同等性の保証」は、高分解能の NMR と質量分析計が接続された高速液体クロマトグラフィーがあれば純度もふくめた化合物の構造決定でほぼ完結される。しかし、NMD になると途端に「同等性の保証」は難問となる。粒子の大きさや成分に分布がある NMD の場合なにをもって「同等」と言うのかは悩ましい問題である。本講演では我々の研究の中から、疎水性低分子医薬のデリバリーに用いる高分子ミセルと、脂質ナノ粒子に内包した RNA 医薬の溶液中での構造解析を取り上げる。以下、高分子ミセルの例を要約する。

高分子ミセルの両親媒性ブロック共重合体は水溶液中で自己集合し球形ミセルを形成する。疎水性鎖は内殻で密に詰まった状態で存在し、ここに疎水性の薬剤を取り込む。また、親水性鎖は溶媒と水和してステルス性と呼ばれ生体親和性の外殻を与える。高分子ミセルの分画はゲルカラムでは難しく、このため光学精製が困難であるため水中の分子量測定が困難であった。我々は非対称流動場分画法を用いて高分子ミセルを大きさで分画し、各分画の分子量や回転半径を測定できることを示した。また、X 線小角散乱と組み合わせ、高分子ミセルの詳細な構造を明らかにした。これによると、内外殻の界面での PEO 鎖は溶媒中での自由鎖と比較して5倍程度密に詰まっていること、水と外殻の界面では自由鎖とほぼ同じ程度の密度であることが分かった。内殻に取り込まれた疎水性の化合物の分布を知ることは、高分子ミセルを DDS へ応用する上で極めて重要な課題である。しかし、電子顕微鏡や通常の SAXS ではこの課題の解決ができない。Anomalous SAXS(ASAXS)を用いて、疎水性化合物は内外殻界面にわずかに染み出ていることが示された。おそらく、PEO 鎖が混雑しているために水が追い出され、疎水的になった部分に、TBC が存在していると思われる。

文献

J. Am. Chem. Soc., 135 (7), 2574–2582(2013). Macromolecules, 45, 6150–6157, (2012). J. Phys. Chem. B, 8241–8250, (2012). Polymer Journal, 44, 240–244 (2012). Langmuir, 26 (10), pp 7544–7551 (2010). Journal of Controlled Release 203, 77–84, (2015). (総説) Polymer Journal, 53, 951–973 (2021). Langmuir, 42, 12545–12554 (2020)

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-08		
報告者	氏名 (Name): 上野 隆史 所属機関 (Institute) 東京工業大学 電話 (Phone no.) -	部局 (Department) 生命理工学院 FAX (FAX no.) -	職 (Job Title) 教授 E-Mail tueno@bio.titech.ac.jp

1. 種別	研究会
2. 課題番号	22IMS2353
3. 研究課題名	生体分子材料を探索：発動分子のさらなる理解と設計に向けて
4. 所内対応者(敬称略)	飯野 亮太
5. 参加者・講演者	25名x2日=延べ50名 講演者(申請者) 上野 隆史 Ueno Takafumi 東京工業大学生命理工学院(すずかけ台) 教授 参加者 金原 数 Kinbara Kazushi 東京工業大学生命理工学院(すずかけ台) 教授 講演者 飯野 亮太 Iino Ryota 分子科学研究所 生体分子機能研究部門 教授 講演者 内橋 貴之 Uchihashi Takayuki 名古屋大学大学院理学研究科 教授 参加者 池口 満徳 Ikeguchi Mitsunori 横浜市立大学生命医科学研究科(鶴見キャンパス) 教授 参加者 村田 武士 Murata Takeshi 千葉大学大学院理学研究科 教授 講演者 古田 健也 Furuta Kenya 情報通信研究機構未来ICT研究所 バイオICT研究室主任 研究員 参加者 中西 和嘉 NAKANISHI Waka 物質・材料研究機構機能性材料研究拠点主任 研究員 講演者 新津 藍 Niitsu Ai 理化学研究所開拓研究本部 研究員 参加者 鈴木 大介 SUZUKI Daisuke 信州大学繊維学部 准教授 講演者 澤田 知久 SAWADA Tomohisa 東京工業大学科学技術創成研究院(すずかけ台) 准教授 参加者 齊藤 尚平 Saito Syohei 京都大学理学部 准教授 講演者 芹澤 武 Serizawa Takeshi 東京工業大学物質理工学院(大岡山) 教授 講演者 有川 敬輔 Arikawa Keisuke 神奈川工科大学機械工学科 教授 参加者 中田 栄司 Nakata Eiji 京都大学エネルギー理工学研究所 准教授 講演者 津川 暁 Tsugawa Akira 秋田県立大学 システム科学技術学部 助教 講演者 佐野 航季 Sano Koki 信州大学繊維学部 助教 参加者 ラウリノ パオラ Laurino Paola 沖縄科学技術大学院大学 タンパク質工学・進化ユニット 准教授 講演者 福士珠美 Tamami Fukushi 東京通信大学 人間福祉学部 教授 参加者 越山友美 Tomomi Koshiyama 立命館大学生命科学部 応用化学科 准教授 学生参加 菊池幸祐 Kikuchi Kosuke 東京工業大学生命理工学院 D2 学生参加 伊達弘貴 Date Koki 東京工業大学生命理工学院 M1 学生参加 須賀健介 Suga Kensuke 京都大学理学部 D1 学生参加 恒川英介 Eisuke Tsunekawa 東京大学工学系研究科 D1 学生参加 桜井勇太 Yuta Sakurai 東京工業大学物質理工学院(大岡山) D1
6. 開催日時	2023年3月29日～2023年3月30日
7. プログラム・タイムスケジュール等	3月29日 場所：分子科学研究所 山手キャンパス会議室 13時00分～13時10分 挨拶 上野 隆史 (東工大) (1) 生体分子材料と人工分子材料の境界を探索の手法_01 13時10分～13時40分 芹澤 武 (東工大) 「生体の分子機構を利用してつくる機能性材料」 13時40分～14時10分 澤田 知久 (東工大) 「金属連結ペプチド鎖が創り出すナノトポロジー」 14時10分～14時20分 休憩 14時20分～14時50分 新津 藍 (理研) 「de novo設計膜ペプチドを基盤とした人工イオンチャネルの創出」 14時50分～15時20分 佐野 航季 (信州大) 「無機ナノシートの集合構造制御による機能性ソフトマテリアル」 15時20分～15時30分 休憩 (2) 生体分子材料と情報・理論をつなぐ手法 15時30分～15時45分 津川 暁 (秋田県立大) 「植物の構造と機能に学ぶバイオミメティクス」 15時45分～16時00分 有川 敬輔 (神奈川工大) 「ロボット機構学によるタンパク質の理解」 16時00分～17時00分 ポスター発表 17時00分～18時00分 総合討論01

	<p>18時30分 懇談会 3月30日 (1)生体分子材料と人工分子材料の境界を探る手法_02 9時30分～9時50分 上野 隆史（東工大） 「生体材料の自発的合成—静から働の機能へ向けて」 9時50分～10時20分 飯野 亮太（分子研） 「生体・人工ハイブリッド分子モーターの創出と特性解析」 10時20分～10時50分 古田 健也（情報研） 「人工的なDNAレール上を走るタンパク質モーターの創出」 10時50分～11時00分 休憩 11時00分～11時30分 内橋 貴之（名大） 「動態イメージングで探る生命分子材料と人工分子材料の境界」 (3)生体分子材料と社会をつなぐ将来 11時30分～12時00分 福土 珠美(東通大) 「生体分子材料の社会実装、何をする？何が出来る？—ライフサイエンス・ニューロサイエンスからの示唆—」 12時10分～13時00分 昼食 13時00分～13時55分 総合討論02 13時55分～14時00分 挨拶 飯野 亮太</p>
8. 活動の概要	<p>本申請では、発動分子、分子集合、生体材料をキーワードとして生物から化学までの幅広い研究領域を相互に融合し、従来の化学領域の物質合成を専門とする研究者と、□命科学者、□物理学者、情報科学者との協働により、概念、発想、および研究□法を融合できる討論の場とし、 (1)生命分子材料と人工分子材料の境界を探る手法 (2) 生体分子材料と情報・理論をつなぐ手法 (3) 生体分子材料と社会をつなぐ将来を議論した。</p>
9. その他	
注意事項	<ul style="list-style-type: none"> ● 参加者・講演者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることので了承を得てください。共同利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書（公開用）」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ● 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ● 報告書の項目1～4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	<p>自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133</p>

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 神奈川大学大学院 理学研究科

氏名 平野 弘樹

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	第20回 ESR 夏の学校：ESR 装置の基礎と原理・生体応用
実施期間	2022年 08月 03日～ 2022年 08月 05日
課題番号	22IMS2401
活動の概要 (200字程度以内)	電子スピン共鳴法は、幅広い科学分野で利用されているが、近年では市販の装置では、得られる情報が限られており、専門的な知識や高度な計測技術が求められる。本研究会では、ESRを専門にしている研究者を招いて、若手への指導を目的に講義を行っていただいた。講義では、下記3項目について行った。また、分子科学研究所の最先端 ESR 計測装置の見学会を行った。 1. 電子スピン共鳴(ESR)法の基礎と原理 2. 脂質由来酸化物の包括的解析技術 3. 機械的検出電子スピン共鳴
プログラム等	企画の内容をまとめて資料を別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も可能な限り全ての参加者を記入してください。
その他	

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

8月3日(水)		8月4日(木)		8月5日(金)	
		9:00	諸連絡	9:00	諸連絡
		9:30	講義②:松岡 悠太(京都大学大学院医学研究科附属 がん免疫総合研究センター) 脂質由来酸化物の包括的解析技術 OCC会場 (休憩含む)	9:30	分子科学研究所 施設見学
				10:30	閉校挨拶とアンケート記入
11:30	受付	11:30	講義に対する質疑応答	11:30	解散
		12:00	先生の研究紹介と質疑応答		
12:30	開校挨拶	12:30	昼食会 OCC会場		
13:00	講義①:前田 公憲(埼玉大学大学院理工学研究科) 電子スピン共鳴(ESR)法の基礎と原理 OCC会場 (休憩含む)	14:00	講義③:大道 英二(神戸大学大学院理学研究科) 機械的検出電子スピン共鳴 OCC会場 (休憩含む)		
15:30	講義に対する質疑応答				
16:00	先生の研究紹介と質疑応答	16:00	講義に対する質疑応答		
16:30	諸連絡とチェックイン	16:30	先生の研究紹介と質疑応答		
		17:00	諸連絡		
17:30	夕食会 OCC会場	17:30	自由時間		
19:00	学生の研究紹介+交流会 OCC開催				
21:00	移動・就寝				
21:30					

対面参加者リスト

氏名	所属先	職名
前田公憲	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	准教授
大道 英二	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻	准教授
松岡悠太	京都大学大学院医学研究科附属 がん免疫総合研究センター	特任助教
平野弘樹	神奈川大学理学部化学科	D2
加藤千博	北海道大学大学院 獣医学研究院 応用獣医科学分野	D1
小路 悠斗	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻極限物性物理学研究室(太田研)	D1
林哉汰	福井大学 総合創成工学専攻 物理工学分野	D2
滝川稜人	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻極限物性物理学研究室(太田研)	M1
瀬川和磨	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻極限物性物理学研究室(太田研)	M1
西口律輝	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻極限物性物理学研究室(太田研)	M1
小泉一樹	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻極限物性物理学研究室(太田研)	M1
重山紗葉	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻極限物性物理学研究室(太田研)	M
北尾 大和	和歌山大学 システム工学部 光機能材料研究室	M1
細川 剛志	和歌山大学 システム工学部 光機能材料研究室	M2
神保知歩	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M1
高橋 華	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M1
藤田みのり	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M1
佐野巴則	福井大学 総合創成工学専攻 物理工学分野	M2
大西翔	神戸大学大学院理学研究科化学専攻小堀研究室	M2
勝平譲治	神戸大学大学院理学研究科化学専攻小堀研究室	M2
佐野永昂	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M2
陳 奕舟	筑波大学 数理物質系 物質工学域 丸本研究室	M2
新井 柊平	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M2
佐藤睦	筑波大学 数理物質系 物質工学域 丸本研究室	M2
田島大地	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	B4
羅 超然	筑波大学 数理物質系 物質工学域 丸本研究室	M2
木村飛翔	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M1
野沢竜生	埼玉大学大学院理工学研究科 量子生物物理化学研究室(前田研究室)	M1
塩川凜人	筑波大学 数理物質系 物質工学域 丸本研究室	M1
中村敏和	分子科学研究所機器センター	チームリーダー
浅田瑞枝	分子科学研究所機器センター	技術員

Zoom参加者リスト

氏名	所属
中村敏和	分子科学研究所 機器センター
吹上菜穂	岩手大学
岡本 翔	神戸大学分子フォトサイエンス研究センター
佐野永昂	前田研究室
古賀優菜	佐賀大学
婦木正明	神戸大学
藤原基靖	分子科学研究所
玉井伸幸	神戸大学国際人間科学部
黒岩もね	佐賀大学農学部生物資源科学科
嘉数百合	佐賀大学大学院農学研究科
加藤 賢	大阪大学 蛋白質研究所
柏崎真輝	埼玉大学大学院理工学研究科物質科学専攻基礎化学プログラム
伊木 志成子	分子科学研究所機器センター
立野 明宏	埼玉大学大学院理工学研究科
WANG JIAXI	筑波大学丸本研究室
磯谷舟佑	神戸大学大学院人間発達環境学研究科
東里沙	神戸薬科大学大学院
門綾音	埼玉大学 前田研究室
磯山一馬	和歌山大学システム工学研究科ナノテクノロジークラスタ光機能材料研究室
前田公憲	埼玉大学大学院理工学研究科
大道英二	神戸大学大学院理学研究科物理学専攻
松岡悠太	京都大学大学院医学研究科附属 がん免疫総合研究センター
平野弘樹	神奈川大学大学院 理学研究科 河合研究室
小路悠斗	神戸大学大学院 理学研究科 物理学専攻 極限物性研究室
林哉汰	福井大学遠赤外領域開発研究センター 光藤研究室
加藤千博	北海道大学大学院獣医学研究院放射線学教室
深井 歩実	埼玉大学大学院 QBPCラボ
田原 弘宣	長崎大学大学院工学研究科
牧野航季	埼玉大学大学院前田研究室
坂本啓太	九州大学大学院 工学府 応用化学専攻
服部 準	東京大学総合文化研究科
石堂正美	国立環境研究所

氏名	所属
小路悠斗	神戸大学大学院 理学研究科 物理学専攻 極限物性研究室
亀高 愛	分子科学研究所 研究力強化戦略室
宮島瑞樹	分子研機器センター
杉山晴紀	分子科学研究所 錯体物性研究部門
石崎聡晴	日本大学文理学部化学科
高橋翔太	分子科学研究所
神谷美穂	分子科学研究所